

ANNALEN DER PHYSIK

Gegründet 1799 durch F. A. C. Gren und fortgeführt durch L. W. Gilbert, J. C. Poggendorff, G. und E. Wiedemann, P. Drude, W. Wien

5. Folge, Band 25
Der ganzen Reihe 417. Band

Kuratorium:

W. Gerlach F. Paschen M. Planck
R. Pohl A. Sommerfeld M. Wien

Unter Mitwirkung
der Deutschen Physikalischen Gesellschaft
herausgegeben von

E. GRÜNEISEN, Marburg/L.
M. PLANCK, Berlin

Mit 324 Abbildungen im Text



1 9 3 6

LEIPZIG / VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH



ANNALEN DER PHYSIK

5. FOLGE • BAND 25 • HEFT 1 • JANUAR 1936

Röntgenographische und elektrische Untersuchungen des CuAu-Systems

Von C. H. Johansson und J. O. Linde

(Mit 10 Figuren)

Inhalt: § 1. Einleitung. — § 2. Plan der Untersuchung. — § 3. Die Herstellung der Legierungen. — § 4. Allgemeines über die röntgenographischen und elektrischen Untersuchungen. — § 5. Über die im CuAu-System auftretenden Strukturen. — § 6. Über die neugefundene Phase mit rhombischer Symmetrie im CuAu-Gebiet (CuAuII). — § 7. Ermittlung der quadratischen Form von CuAuII. — § 8. Der Strukturfaktor des CuAuII-Gitters. — § 9. Die Abhängigkeit der Intensität und Schärfe der Röntgeninterferenzen von der Wärmebehandlung und Konzentration. — § 10. Die Gitterdimensionen des CuAu-Systems und das Achsenverhältnis im CuAu-Gebiet. — § 11. Der elektrische Widerstand und die Phasen des CuAu-Systems. — § 12. Über den Umwandlungsverlauf im CuAu-System. — § 13. Die Abhängigkeit der Gitterdeformation von der Atomverteilung. — § 14. Zusammenfassung. — Literatur zum CuAu-System.

§ 1. Einleitung

Wir geben im folgenden einen Bericht über einige neue Messungen von Kristallstruktur und elektrischen Widerstandseigenschaften des Legierungssystems CuAu, die wir als eine Fortsetzung unserer früheren Messungen desselben Systems ausgeführt haben²⁾. Neue Meßresultate für das System CuPt werden demnächst veröffentlicht.

Nach der Entdeckung von Kurnakow, Zemczuzny und Zasedatelev¹⁾, daß im CuAu-System Umwandlungen bei niedrigen Temperaturen auftreten, und der Feststellung der Art dieser Umwandlungen von Johansson und Linde²⁾ als eines Übergangs von statistisch ungeordneter in regelmäßig geordnete Atomverteilung in Übereinstimmung mit einer von Borelius³⁾ gemachten Annahme zur Deutung der elektrischen Widerstandseigenschaften der Legierungen, ist das System der Gegenstand vieler Untersuchungen gewesen. Wir nennen hier eine Reihe, die für die folgende Diskussion von Bedeutung sind. Die Ziffern im Text beziehen sich auf das Literaturverzeichnis am Ende dieser Arbeit. Vollständigere

Angaben über den Inhalt der fraglichen Arbeiten sind u. a. in den neuen Handbüchern der Metallphysik³⁹⁾ bzw. Metallkunde⁴⁰⁾ zu finden.

Mit der Erforschung des Zustandsdiagrammes dieser Legierungen gemäß der elektrischen Widerstandsmethode haben Grube^{4, 12)} Weber^{5),} Borelius, Johansson und Linde^{6),} Schönmann^{7),} Haughton und Payne^{8),} Kurnakow und Ageew⁹⁾ samt LeBlanc und Wehner^{10, 11)} gearbeitet. In einigen Fällen sind diese Untersuchungen mit röntgenographischen oder auch anderen Methoden kombiniert worden^{17a)}. Von Gorsky¹³⁾ sind drei Arbeiten, die das Achsenverhältnis der tetragonalen CuAu-Phase behandeln, veröffentlicht worden. Röhl¹⁴⁾, sowie Broniewski und Wesolowski¹⁵⁾ haben die elastischen Eigenschaften und Härte des Systems untersucht. Die magnetische Suszeptibilität und deren Änderung wegen Umwandlung ist von Seemann und Vogt¹⁶⁾ bei den Konzentrationen Cu₃Au und CuAu gemessen worden. Untersuchungen über die Resistenzgrenzen des Systems, die zuerst von Tammann¹⁷⁾ studiert worden sind, sind von LeBlanc, Richter und Schiebold¹⁸⁾ und Graf¹⁹⁾ in Verbindung mit röntgenographischen Untersuchungen veröffentlicht worden. Die Gitterdimensionen der statistisch ungeordneten Phase des Systems sind von van Arkel und Basart²⁰⁾ in genauer Weise bestimmt. Gitterkonstantenmessungen an drei Legierungen des Systems sind von Vegard und Kloster²¹⁾ direkt bei höheren Temperaturen, ebenfalls mit hoher Präzision, ausgeführt. Röntgenographische Untersuchungen auch an Einkristallen sind von Oshima und Sachs²²⁾, Sachs und Weerts²³⁾, Schuch²⁴⁾ und von Dehlinger und Graf²⁵⁾ mit dem Ziel, den Umwandlungsverlauf näher kennenzulernen, gemacht worden. Von Eisenhut und Kaupp²⁶⁾ ist die CuAu-Phase mit der Elektronenstrahlmethode untersucht. Elektrische Widerstandsmessungen an einer größeren Zahl von Legierungen sind von Seemann²⁷⁾ und Pospíšil²⁸⁾ veröffentlicht. Ganz kürzlich ist eine röntgenographische Untersuchung von Ageew und Skoyet²⁹⁾ erschienen.

In letzter Zeit sind sehr wichtige Fortschritte in der theoretischen Klärung der Umwandlungen dieser Legierungen durch die thermodynamischen Berechnungen hierüber von Borelius³⁰⁾ und etwa gleichzeitig von Bragg und Williams³¹⁾ gemacht worden. Auch Dehlinger^{32, 39a) *)} hat in vielen Schriften die Umwandlung theoretisch diskutiert. Er benutzt dabei eine Hypothese, daß die Gitterumwandlung (kubisch-tetragonal) nicht direkt durch die Atom-anordnung bedingt sein sollte, welche Hypothese gewisse Anhänger unter

^{*)} Weitere Literaturangaben sind in den zitierten Arbeiten zu finden.

den Fachleuten der Metallphysik hat^{35, 37, 38, 40}) aber in einigen Fällen auch kritisiert worden ist^{30, 32}). Wir werden in § 13 auf diese Frage näher eingehen und die fraglichen Anschauungen, sowie die experimentelle Unterlage derselben kritisch behandeln.

§ 2. Plan der Untersuchung

Die Struktur bei 50,0 Atom-Prozent Au entsprechend dem Gleichgewicht bei Temperaturen unterhalb etwa 400°C wurde schon in unserer ersten Arbeit²) ermittelt, und ist später von anderen Autoren bestätigt worden. Dagegen gab es noch keine vollständige Untersuchung der CuAu-Phase bei Konzentrationen beiderseits der Zusammensetzung 50 Atom-Prozent Au und bei Variation der Wärmebehandlungs- und Abschreckungsbedingungen. Eine solche Untersuchung erschien in der Tat sehr wünschenswert schon in Hinsicht auf die in der Einleitung erwähnte sehr bedeutsame und noch strittige Frage über den Zusammenhang zwischen Gitterumwandlung und Atomanordnung dieser Legierungen.

Weiter sollte nach LeBlanc und Wehner^{10, 11}), sowie Haughton und Payne⁸) bei 40 Atom-Prozent Au eine Phase Cu₃Au₂ auftreten, die nach diesen Autoren sich sowohl in den Umwandlungstemperaturen durch ein deutliches Maximum im Temperaturkonzentrationsdiagramm, wie auch (nach den erstgenannten Autoren) durch eine spitzenförmige Einsenkung im Widerstandkonzentrationsdiagramm zu erkennen geben sollte, während in den Arbeiten der Grubesch'schen Schule^{4, 5, 7, 12}), sowie in derjenigen von Kurnakow und Ageew⁹), die auch bis auf diese Konzentrationen erstreckt worden sind, von einem Maximum in der Umwandlungstemperatur-Konzentrationskurve bei 40 Atom-Prozent Au nichts zu sehen ist. Röntgenographisch ist bis jetzt keine Phase entsprechend Cu₃Au₂ nachgewiesen worden.

Von weiteren Problemen über die Struktur der CuAu-Legierungen erwähnen wir die Umwandlungen im Konzentrationsgebiet 65–80 Atom-Prozent Au, die nach den Ergebnissen von Weber⁵), Wehner¹¹) und anderen durch ein (im Vergleich zu den übrigen) umgekehrtes Umwandlungsbild im Temperaturwiderstandsdiagramm gekennzeichnet sind, so daß Legierungen in dem bei niedrigeren Temperaturen stabilen (umgewandelten) Zustand einen höheren elektrischen Widerstand aufweisen als in dem durch Abschrecken von höherer Temperatur erhaltenen. (Vgl. hierzu Fig. 10 in § 11.)

§ 3. Die Herstellung und Wärmebehandlung der Legierungen

Die jetzt untersuchten CuAu-Legierungen sind zum Teil die von uns früher benutzten [ein Teil von diesen ist von Sedström³³ hergestellt], zum Teil neue. Sämtliche neuen Legierungen sind in

evakuierten und zugeschmolzenen Quarzröhrenchen geschmolzen. Sie wurden mehrmals umgeschmolzen, um eine homogene Mischung der Komponenten zu sichern. Nach Auswalzen der Schmelzstückchen zu Drähten wurden sie auf elektrischen Widerstand gemessen und darauf bei hoher Temperatur homogenisiert. Die Glühtemperatur war etwa 700°C und die Glühzeiten betragen 4—6 Std.

Die verschiedenen Wärmebehandlungen der in dieser Weise hergestellten homogenen Drähte bzw. Bleche, die den elektrischen und röntgenographischen Untersuchungen vorangingen, wurden im allgemeinen für sämtliche der in Frage kommenden Legierungen gleichzeitig ausgeführt.

Es sind hauptsächlich drei Wärmebehandlungsverfahren verwendet worden. Erstens wurden die Proben in evakuierten Gläsern 3 Std. bei etwa 650°C geglüht und dann in Wasser abgeschreckt. Zweitens wurden die Legierungen mit 38—84 Atom-Prozent Au von 650°C mäßig schnell auf Zimmertemperatur abgekühlt, indem der elektrische Strom des Ofens abgeschaltet wurde. Das Temperaturintervall 400 — 200°C wurde dabei in etwa 50 Min. passiert. Unten nennen wir die so behandelten Legierungen „ofengekühlte“. Drittens wurde für sämtliche Proben die Temperatur während etwa 380 Std. langsam von 400 auf 200°C gesenkt. Die Temperatur wurde dabei etwa 150 Std. bei 200°C gehalten. Schließlich wurden einige Legierungen in der Umgebung von 420°C getempert und dann abgeschreckt.

§ 4. Allgemeines über die röntgenographischen und elektrischen Untersuchungen

Für die Röntgenuntersuchungen sind hauptsächlich drei Kameras nach dem Bohlin-Seemannschen Fokussierungsprinzip [Phragmén Konstruktion^{*)}] verwendet worden.

Die Winkelgebiete $\left(\frac{\varphi}{2}\right)$ bzw. Radien (R) der Kameras waren:

$$I. \frac{\varphi}{2} = 43,5 - 75^{\circ}$$

entsprechend $\sin^2 \frac{\varphi}{2} = 0,47 - 0,93$, $R = 42$ mm;

$$II. \frac{\varphi}{2} = 26 - 61^{\circ}, \sin^2 \frac{\varphi}{2} = 0,19 - 0,75, R = 50 \text{ mm};$$

$$III. \frac{\varphi}{2} = 10 - 33^{\circ}, \sin^2 \frac{\varphi}{2} = 0,03 - 0,30, R = 80 \text{ mm}.$$

^{*)} A. Westgren, Trans. Amer. Inst. Min. and Met. Eng. Inst. of Met. Div. 1931.

Gelegentlich sind auch Debye-Scherrer-Kameras mit einem Durchmesser von 50 mm verwendet worden. Bei allen Aufnahmen wurde Eisenstrahlung benutzt und bei der Auswertung von Linien, deren K_{α_1} - und K_{α_2} -Komponente getrennt erschienen, wurden die Wellenlängen 1,936 bzw. 1,932 ÅE zugrundegelegt und im entgegengesetzten Falle der Wert 1,935 ÅE. Für K_{β} wurde $\lambda = 1,753$ ÅE gesetzt*).

Für die Bestimmung der Gitterdimensionen der Legierungen sind immer die Linien großer Ablenkungswinkel der mit Kamera I erhaltenen Aufnahmen verwendet worden.

Die Messung des elektrischen Widerstandes wurde bei Zimmertemperatur an kleinen viereckigen Drähten mit einer Länge von etwa 3 cm und einem Querschnitt von 0,7—1,2 mm² ausgeführt. Für die Messung wurde eine Thomson'sche Doppelbrücke und für die Potentialabnahme zwei Stahlschneiden, die mit festem Abstand an einem beweglichen Arm montiert waren, verwendet. Waren die Enden des Drahts im Meßapparate festgeklemmt, konnten die Schneiden an den Draht bequem mit gutem Kontakt angelegt werden. Der Schneidenabstand des Meßapparats betrug etwa 20 mm und wurde mit einem Koordinatmikroskop auf 0,01 mm genau gemessen. Die Querschnitte der Probedrähte wurden aus dem Gewicht, der Länge und der röntgenographisch ermittelten Dichte der Proben berechnet. Der systematische Unterschied zwischen der so ermittelten Dichte und der durch Wägung erhaltenen dürfte bei diesen Legierungen höchstens einige Promille betragen.

§ 5. Über die im CuAu-System auftretenden Strukturen

Im CuAu-System sind früher zwei Phasen mit geordneter Atomverteilung, eine kubische und eine tetragonale mit den Zusammensetzungen Cu₃Au bzw. CuAu röntgenographisch nachgewiesen worden, welche Phasen sich auch thermisch, elektrisch und mechanisch deutlich zu erkennen geben. Mit der Elektronenstrahlenmethode wurde von Eisenhut und Kaupp²⁶⁾ bei etwa 500° C eine Zinkblendestruktur bei 50 Atom-Prozent Au erhalten. Sie ist aber nicht mit anderen Untersuchungsmethoden gefunden worden und dürfte deshalb von Oberflächenschichten irgendeiner Art herrühren, so daß sie für das Zustandsdiagramm der Legierungen von geringerem Interesse ist.

In dieser Untersuchung haben wir im CuAu-Gebiet eine neue geordnete Struktur feststellen können, deren Atomverteilung rhombische Symmetrie besitzt. Sie kann bei exakt 50 Atom-Prozent Au,

*) M. Siegbahn, Spektroskopie der Röntgenstrahlen, 2. Aufl. Berlin 1931.

sowie in nächster Umgebung davon (etwa 47—53 Atom-Prozent Au) nur durch Abschrecken von Temperaturen in der Nähe von 420°C auf Zimmertemperatur konserviert werden. [Wegen der Hysterese muß hierbei die Abschrecktemperatur von unten (langsam) erreicht werden]. Dagegen scheint sie für Zusammensetzungen in größerer Entfernung von der Zusammensetzung CuAu auch bei den niedrigsten Temperaturen die stabile Form des geordneten Zustandes dieser Legierungen zu sein (vgl. unten §§ 6 und 10). Wie wir unten zeigen werden, läßt sich die neue Phase, trotz weitgehender Unterschiede in den Überstrukturreflexen von der früher bekannten tetragonalen Phase, dennoch als eine Modifikation dieser beschreiben. Da die Kenntnis dieser Phase für die Diskussion der Umwandlungen im CuAu-System prinzipiell wichtig ist, geben wir erst die ausführliche Beschreibung und Diskussion der neuen Struktur, um dann die allgemeinen Diskussionen der Umwandlung in diesem System zu bringen.

**§ 6. Über die neugefundene Phase mit rhombischer Symmetrie
im CuAu-Gebiet (CuAu II)**

Einige Röntgenaufnahmen der im CuAu-Gebiet neugefundenen Phase sind in den Figg. 1—4 reproduziert und in den Tabellen 1—4 sind die $\sin^2 \frac{\varphi}{2}$ -Werte und die Indizes der Interferenzen (vgl. unten § 7) für einige Legierungen mit dieser Struktur gegeben worden. Um den Vergleich mit der schon lange bekannten tetragonalen Struktur zu erleichtern, sind Reproduktionen von Aufnahmen beider Strukturen übereinandergestellt. Die zwei Strukturen sind in den Figuren sowie unten im Text mit CuAu I (tetragonal) bzw. CuAu II (rhombisch) bezeichnet. Die in den Figuren nur kurz angegebene Wärmebehandlung ist oben in § 3 beschrieben. Zur leichteren Orientierung sind die Indizes gewisser Linien angegeben.

Es sind für den Vergleich der beiden Strukturen folgende Aufnahmen reproduziert: *Debyeaufnahmen* Fig. 1, (49,2 Atom-Prozent Au): Nr. 2 und 3 CuAu I; Nr. 4 kubische Phase; Nr. 5 CuAu II + kubische Phase; Nr. 6 CuAu II. *Fokussierungsaufnahmen*. Fig. 3 Kamera III (50 Atom-Prozent Au): Nr. 1 CuAu II; Nr. 4 CuAu I; Nr. 2 CuAu I und II. Fig. 4. Kamera I (50 Atom-Prozent Au): Nr. 5 und 7 CuAu I; Nr. 6 und 8 CuAu II. Die Aufnahmen zeigen, daß alle normalen Linien der CuAu I-Struktur auch bei CuAu II vorhanden sind, und aus den Tabellen 1—4 geht hervor, daß diese Linien mit guter Genauigkeit einem tetragonal flächenzentrierten Gitter mit vier Atomen in der Elementarzelle entsprechen. Es steht

dies Ergebnis auch in guter Übereinstimmung mit der in zwei Fällen ausgeführten Dichtebestimmung. Indessen ist bei der Fokussierungsaufnahme einer Legierung mit 50 Atom-Prozent Au und

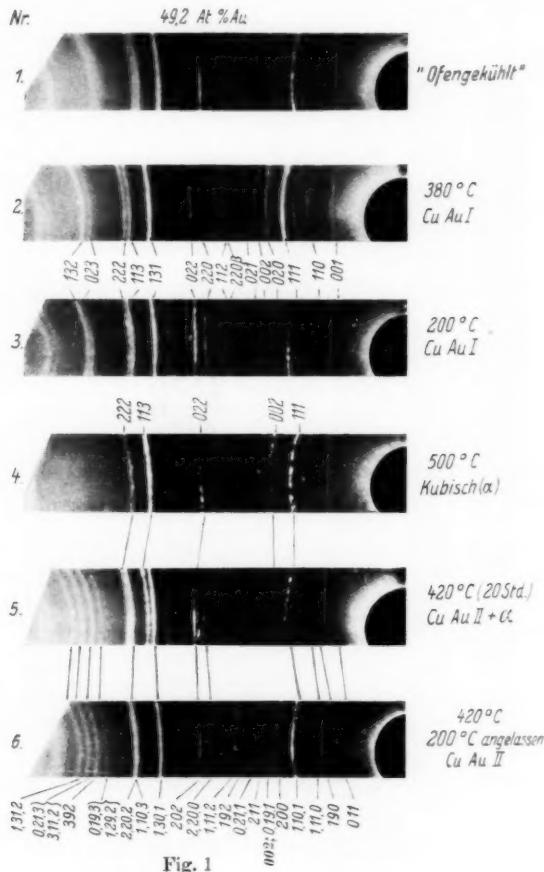


Fig. 1

CuAuII-Struktur eine rhombische Aufspaltung gewisser Linien $(040)\beta$, $(131)\alpha$ und β) sichtbar. Um diese Aufspaltung, die recht klein ist, deutlich hervortreten zu lassen, ist in Fig. 5 die Mikrophometerkurve von einem Teil der Fokussierungsaufnahme (Fig. 4, Nr. 6) wiedergegeben. Die (131) und (311)-Interferenzen, die im tetragonalen Gitter zusammenfallen, treten hier getrennt auf.

Es berechnet sich aus der Röntgenaufnahme das Achsenverhältnis der rhombischen Deformation zu $\frac{a_2}{a_1} = 1,003$. Eine solche rhombische Deformation ist nur bei 50,0 Atom-Prozent Au wahrgenommen

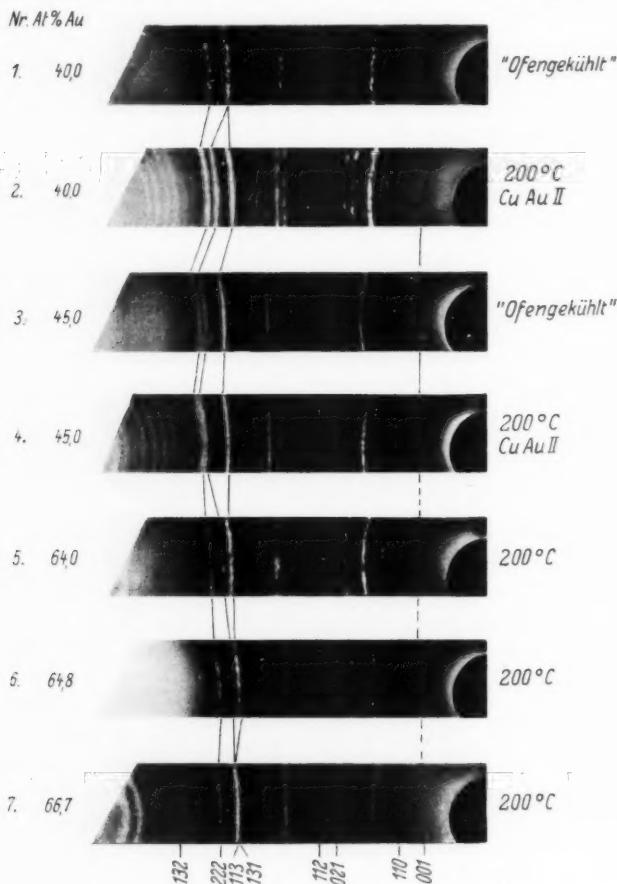


Fig. 2

worden und wir werden daher im folgenden für CuAu II einstweilen auch die Bezeichnung pseudotetragonal statt rhombisch benutzen. Die für die tetragonale bzw. pseudotetragonale Deformation maßgebende Größe $\frac{\bar{a}}{a_3}$ ($a_1 \cong a_2 = \bar{a}$) ist für niedrige Temperaturen

annähernd gleich für CuAu II und CuAu I, was deutlich aus den Reproduktionen und den Berechnungen in § 9 hervorgeht.

Der Unterschied in den beiden Strukturen kommt vor allem in den Überstrukturreflexen zutage. So gibt CuAu II eine viel größere Anzahl von Überstrukturlinien, die nicht der quadratischen Form der einfachen Zelle mit nur 4 Atomen genügen.

§ 7. Ermittlung
der quadratischen Form
von CuAu II

Eine präliminäre Untersuchung, wobei eine unten beschriebene graphische Darstellung (vgl. S. 15) von Nutzen gewesen ist, zeigte, daß die Identitätsabstände des Gitters wenigstens in einer Richtung recht groß sein müssen. Für die Feststellung einer möglichen quadratischen Form war deshalb eine genaue Bestimmung der Linien der kleinsten Ablenkungswinkel besonders wünschenswert.

Indessen bewirken bei den Kameras für die inneren Winkelgebiete schon kleine Abweichungen in der Lage des Spalts, des Films und des Präparats von einem gemeinsamen Kreise merkbare Fehler, die hinsichtlich der Lage des Präparates kaum zu vermeiden sind. Die Ausmessung der Aufnahmen ist daher in folgender Weise vorgenommen worden. Die genauen Gitterdimensionen des Probebleches wurden zuerst mittels der „normalen“ Linien großer Ablenkungswinkel (Kamera I) bestimmt. Es konnten dann für die

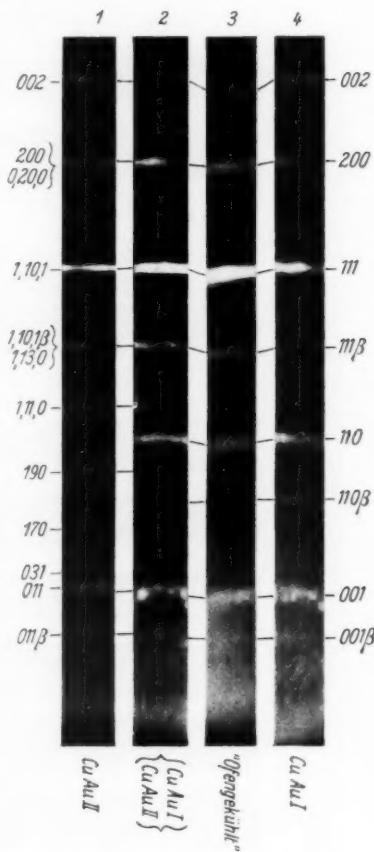


Fig. 3. 50 Atom-Prozent Au

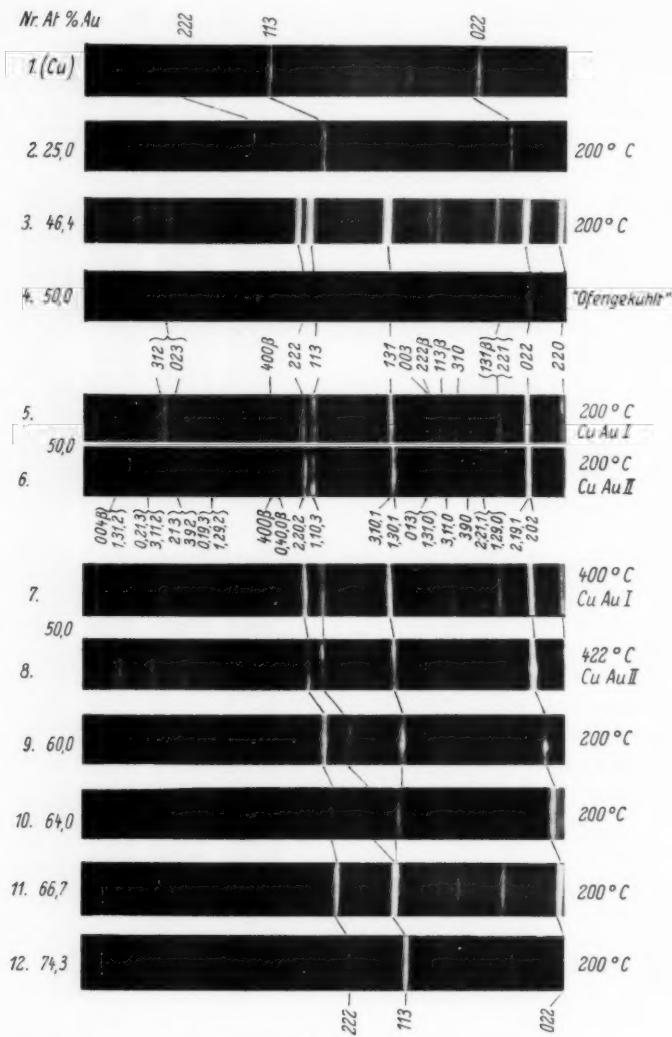


Fig. 4

Indizeskombinationen 002, 200, 111 und 001*) die Ablenkungswinkel (φ_0) berechnet werden und wegen der linearen Abhängigkeit der Ab-

*) Es zeigte sich später, daß bei der CuAu II-Struktur die (001)-Linie nicht zu erwarten ist. Indessen ist eine Linie, für welche der $\sin^2 \frac{\varphi}{2}$ -Wert

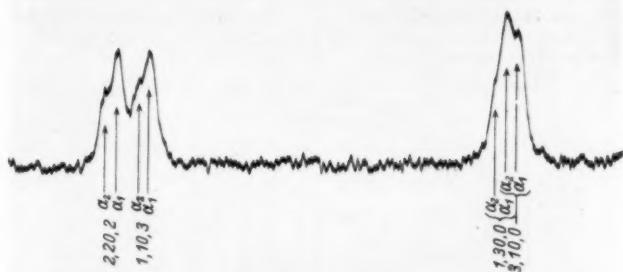


Fig. 5. Mikrophotometerkurve einer Fokussierungsaufnahme für 50,0 Atom-Prozent Au (CuAu II). (Rechts in der Figur sollten statt 1,30,0 und 3,10,0 die Ziffern 3,10,1 und 1,30,1 stehen)

Tabelle 1

46,4 Atom-% Au mit CuAu II-Struktur				46,4 Atom-% Au mit CuAu II-Struktur			
$a_1 = \frac{a_2}{10} = 3,939 \text{ \AA E}$	$a_3 = 3,650 \text{ \AA E}$	$\left(\sin^2 \frac{\varphi}{2} \right)_{\text{ber.}}$	$\left(\sin^2 \frac{\varphi}{2} \right)_{\text{beob.}}$	$a_1 = \frac{a_2}{10} = 3,939 \text{ \AA E}$	$a_3 = 3,650 \text{ \AA E}$	$\left(\sin^2 \frac{\varphi}{2} \right)_{\text{ber.}}$	$\left(\sin^2 \frac{\varphi}{2} \right)_{\text{beob.}}$
h_1	h_2	h_3	Int. beob.	h_1	h_2	h_3	Int. beob.
0	1	1β	0,0577	0,0577	m	2 20 2 β	0,6270
0	1	1	,0709	,0702	st	0 1 3	,6330
1	9	0β	,0897	,0900	s	1 31 0	,6410
1	9	0	,1092	,1094	st	1 30 1 $\alpha_1 \alpha_2$,6736
1	11	0β	,1094	,1094	st	1 30 1 $\alpha_1 \alpha_2$,6736
1	11	0	,1332	,1332	st	1 29 2 β	,6967
1	10	1β	,1567	,1573	st	0 19 3 β	,6980
1	10	1	,1909	,1908	s, st	3 9 2 β	,7167
2	2	0β	,1981	,1980	m	3 11 2 β	,7364
0	0	2 β	,2308	,2318	s	0 21 3 β	,7372
2	0	0	,2413	,2419	st	1 10 3 $\alpha_1 \alpha_2$,7530
0	0	2	,2811	,2813	st	2 20 2 $\alpha_1 \alpha_2$,7637
0	19	1	,2881	,2893	s	4 0 0 β	,7922
2	20	0 $\alpha_1 \alpha_2$,4826	,4820	st	1 29 2 $\alpha_1 \alpha_2$,8488
2	0	2 $\alpha_1 \alpha_2$,5224	,5208	s, st	0 19 3 $\alpha_1 \alpha_2$,8502
2	19	1	,5294	,5296	m	3 9 2 $\alpha_1 \alpha_2$,8730
1	30	1β	,5530	,5543	m	2 1 3 $\alpha_1 \alpha_2$,8743
1	29	0	,5677	,5667	s	3 11 2 $\alpha_1 \alpha_2$,8971
2	21	1	,5777	,5771	m	0 21 3 $\alpha_1 \alpha_2$,8985
3	9	0	,5919	,5910	s	1 31 2 $\alpha_1 \alpha_2$,9212
3	11	0	,6160	,6182	m	0 0 4 β	,9232
1	10	3β	,6182	,6181	m		

nur etwa 0,0006 größer ist, zu erwarten, so daß der Fehler wegen der Annahme einer (001)-Linie kaum bemerkbar ist (vgl. § 8).

Tabelle 2

50,0 Atom-% Au mit CuAu II-Struktur $a_1 = 3,954 \text{ \AA E}$, $a_2 = 3,966 \text{ \AA E}$, $a_3 = 3,652 \text{ \AA E}$				50,0 Atom-% Au mit CuAu II-Struktur $a_1 = 3,954 \text{ \AA E}$, $a_2 = 3,966 \text{ \AA E}$, $a_3 = 3,652 \text{ \AA E}$			
h_1	h_2	h_3	$\left(\sin^2 \frac{\varphi}{2}\right)_{\text{ber.}}$	h_1	h_2	h_3	$\left(\sin^2 \frac{\varphi}{2}\right)_{\text{ber.}}$
0	1	1β	0,0580	0	0,0585	s	3 10 1 β
0	1	1	,0707		,0701	m	1 30 1 β
0	3	1	,0755		,0752	s	1 29 0
1	7	0	,0889		,0889	m	2 21 1
1	9	0β	,0886		,0889	m	3 9 0
1	9	0	,1081		,1080	m	3 10 0
1	11	0β	,1083		,1083	m	1 30 0
1	11	0	,1319		,1314	m	3 11 0
1	10	1β	,1555		,1558	m	1 10 3 β
1	10	1	,1895		,1901	s. st	2 20 2 β
0	20	0β	,1954		,1952	s. s	0 1 3
2	0	0β	,1966		,1952	s. s	1 31 0
0	0	2β	,2302		,2312	s. s	1 30 1 $\alpha_1 \alpha_2$
0	20	0	,2380		,2387	st	3 10 1 $\alpha_1 \alpha_2$
2	0	0	,2395		,2387	st	,6656
2	1	1β	,2546		,2564	s	,6685
0	21	1β	,2743		,2741	s. s	,6695
0	0	2	,2805		,2805	st	,6695
0	19	1	,2850		,2845	m	,7505
2	1	1	,3102		,3108	m	1 10 3 $\alpha_1 \alpha_2$
0	21	1	,3326		,3319	s	,7552
1	11	2β	,3385		,3376	s. s	,7552
1	9	2	,3894		,3894	s	,7592
2	20	0β	,3919		,3933	s	,7592
1	11	2	,4124		,4131	m	,7717
0	20	2β	,4256		,4275	m	,7752
2	0	2β	,4268		,4275	m	,7752
2	20	0	,4775		,4775	st	,8409
0	20	2	,5185			s	,8425
2	0	2	,5200		,5193	st	,8675
2	19	1	,5245			s	,8638

lenkungswinkel von den gemessenen Linienabständen (s) konnten diese für die Linien unbekannter Indizes mit großer Genauigkeit interpoliert werden. Wenn bei den Aufnahmen mit Kamera III $\varphi_0 + \text{Konstante} \cdot s$ als Funktion von s gezeichnet wurde, lagen die Punkte der grundlegenden Interferenzlinien gut auf einer Geraden mit Abweichungen von höchstens $\pm 0,05^\circ$ oder $\Delta \varphi = 0,001$ Radianen. Unter Voraussetzung, daß die mit Kamera I bestimmten Gitterkonstanten richtig sind, beträgt somit der Fehler in $\sin^2 \frac{\varphi}{2}$ unabhängig von Fehlern der Kameras oder in Präparatenlage 2 bis 3 Einheiten der vierten Dezimale in dem fraglichen Winkelbereich ($10-30^\circ$). Wegen der geringen Intensität vieler der zu indizierenden Überstrukturlinien kann jedoch der Fehler größer werden, denn die

Tabelle 3

53,5 Atom-% Au mit CuAu II-Struktur						53,5 Atom-% Au mit CuAu II-Struktur					
h_1	h_2	h_3	$\left(\sin^2 \frac{\varphi}{2}\right)_{\text{ber.}}$	$\left(\sin^2 \frac{\varphi}{2}\right)_{\text{beob.}}$	Int. beob.	h_1	h_2	h_3	$\left(\sin^2 \frac{\varphi}{2}\right)_{\text{ber.}}$	$\left(\sin^2 \frac{\varphi}{2}\right)_{\text{beob.}}$	Int. beob.
0	1	1 β	0,0574	0,0569	s	2	21	1	0,5672	0,5661	m
0	1	1	,0695	,0688	st	3	9	0	,5812	,5806	ss
m	m	m	,0880	,0878	s	3	10	0	,5924	,5951	ss
s	s	s	,0972	,0978	ss	3	11	0	,6049	,6061	m
s.	s.	s.	,1072 {	,1072	m	1	10	3	,6065 {	,6153	m
s	s	s	,1074 {	,1074 {	m	2	20	2β	,6155	,6209 {	m
m	m	m	,1184	,1184	m	0	1	3	,6285 {	,6244	m
m	m	m	,1309	,1303	m	1	31	0	,6613	,6606	st
s	s	s	,1538	,1537	st	1	30	1	,7030	,7028	ss
s.	s.	s.	,1873	,1874	st	0	20	3	,7230	,7236	ss
s.	s.	s.	,1946	,1941	s	0	21	3β	,7387	,7381	st
s.	s.	s.	,2263	,2267	s	1	10	3	,7450 {	,7450 {	st
s.	s.	s.	,2370	,2370	m	2	20	$2\alpha_1\alpha_2$,7497	,7496 {	st
s.	s.	s.	,2757	,2753	m	4	0	0β	,7783	,7791	ss
s.	s.	s.	,2828	,2830	s	1	29	$2\alpha_1\alpha_3$,8331 {	,8304	s
s.	s.	s.	,3064	,3069	ss	0	19	$3\alpha_1\alpha_3$,8342 {	,8336	ss
s.	s.	s.	,3235	,3226	ss	3	9	$2\alpha_1\alpha_3$,8569 {	,8550	m
s.	s.	s.	,4066	,4062	ss	2	1	$3\alpha_1\alpha_3$,8578 {	,8582	s
s.	s.	s.	,4209	,4231	ss	3	11	$2\alpha_1\alpha_2$,8806 {	,8774	m
s.	s.	s.	,4460	,4474	m	0	21	$3\alpha_1\alpha_3$,8816 {	,8813	s
m	m	m	,4740	,4725	st	1	31	$2\alpha_1\alpha_3$,9042 {	,8987	m
s	s	s	,5127	,5131	s	0	0	4β	,9052 {	,9027	s
s.	s.	s.	,5198	,5197	m						
m	m	m	,5429 {	,5429 {							
s	s	s									

Unsicherheit in s wird dadurch größer. Jedoch dürfte der Fehler der $\sin^2 \frac{\varphi}{2}$ -Werte auch in den ungünstigsten Fällen nicht eine Einheit der dritten Dezimale überschreiten, die Fälle, wo mehrere naheliegenden Linien sich überlagern, ausgenommen.

Die oben besprochene Tatsache, daß die normalen Linien einer flächenzentrierten Zelle mit vier Atomen genügen, zeigt, daß es möglich sein muß, die CuAu II-Zelle durch eine ganzzahlige Vervielfachung längs der drei Achsenrichtungen der vieratomigen Zelle zu erhalten. Die Verhältnisse bei der oben nachgewiesenen rhombischen Aufspaltung bei 50 Atom-Prozent Au zeigen außerdem, daß die Achsen der CuAu II-Zelle längs der Kubuskanten des unverformierten kubischen Gitters gelegt werden müssen, wenn die Symmetrie der Elementarzelle die höchstmögliche, also rhombisch, werden soll. Wenn die Identitätsabstände längs der rhombischen Achsen mit $a_1 = n_1 a_1'$, $a_2 = n_2 a_2'$ und $a_3 = n_3 a_3'$ bezeichnet werden, wo a_1' , a_2' und a_3' die mit guter Genauigkeit bekannten Kantenlängen

Tabelle 4

40,0 Atom-% Au,					60,0 Atom-% Au,						
$a_1 = \frac{a_3}{11} = 3,881, a_3 = 3,688 \text{ \AA E}$					$a_1 = \frac{a_2}{11} = 3,979, a_3 = 3,768$						
h_1	h_2	h_3	$\left(\sin^2 \frac{\varphi}{2}\right)_{\text{ber.}}$	$\left(\sin^2 \frac{\varphi}{2}\right)_{\text{beob.}}$	h_1	h_2	h_3	$\left(\sin^2 \frac{\varphi}{2}\right)_{\text{ber.}}$	$\left(\sin^2 \frac{\varphi}{2}\right)_{\text{beob.}}$	Int. beob.	
0	1	1β	0,0569	0,0568	s	0	1	1β	0,0544	0,0544	s
0	1	1	.0693	.0689	st	0	1	1	.0660	.0644	m
1	10	0β	.0932	.0936	ss	1	10	0	.1081	.1087	s. s
1	10	0	.1135	.1133	m	1	12	0	.1297	.1299	s
1	12	0β	.1116	.1116	m	1	11	1β	.1513	.1517	m
1	12	0	.1361	.1355	m	1	11	1^*	.1844	.1849	st
1	11	1β	.1585	.1587	st	2	0	0β	.1943	.1938	m
1	11	1^*	.1931	.1933	s. st	0	0	2β	.2167	.2166	m
2	0	0β	.2040	.2051	m	2	0	0^*	.2368	.2365	st
0	0	2β	.2260	.2259	s	0	0	2^*	.2641	.2641	m
2	0	0^*	.2486	.2485	st	0	21	1	.2818	.2814	s
2	1	1β	.2609	.2615	ss	2	1	1	.3033	.3038	m
0	0	2^*	.2752	.2746	m	0	23	1	.3248	.3238	s
0	21	1	.2953	.2958	ss	1	10	2	.3722	.3723	s. s
2	1	1	.3179	.3189	m	2	22	0β	.3886	.3915	s. s
0	23	1	.3405	.3390	s	1	12	2	.3938		
1	10	2	.3887	.3893	s	2	0	2β	.4110	.4115	s
2	22	0β	.4080	.4097	m	2	22	0^*	.4736	.4730	m
1	12	2	.4113	.4113	m	2	0	2^*	.5009	.5002	st
2	0	2β	.4300	.4303	m	2	21	1	.5186	.5173	s. s
2	22	0^*	.4972	.4972	m	1	33	1β	.5400	.5390	m
2	0	2^*	.5238	.5241	st	2	23	1	.5616	.5602	m
2	21	1	.5439	.5438	ss	1	32	0	.5620		
3	11	1β	.5665	.5676	m	3	10	0	.5818	.5836	s
1	32	0	.5881	.5881	s	1	11	3β	.5848		
2	23	1	.5891	.5887	s	3	12	0	.6034	.6049	m
1	11	3β	.6107	.6106	m	2	22	2β	.6053		
3	10	0	.6105	.6105	m	1	34	0	.6249	.6198	s
1	34	0	.6559	.6578	ss	1	33	1^*	.6581	.6573	st
2	22	2β	.6333	.6345	m	1	11	3^*	.7127	.7119	st
3	12	0	.6340	.6345	m	2	22	2^*	.7377	.7368	st
3	11	1^*	.6903	.6891	s. st	4	0	0β	.7772	.7756	s
1	11	3^*	.7435	.7429	st	2	1	3	.8316	.8304	s
2	22	2^*	.7726	.7724	s. st	3	10	2	.8459	.8438	s. s
4	0	0β	.8160	.8172	ss	0	0	4β	.8668	.8642	s
1	32	2	.8633	.8642	ss	3	12	2	.8675		
3	10	2	.8859	.8850	ss	1	34	2	.8890	.8852	m-s
3	12	2	.9085	.9082	ss	3	33	1	.9286	.9270	s. s

*) Bezeichnet normale Linien.

der Zelle mit vier Atomen sind, während n_1, n_2 und n_3 ganze, vorläufig unbekannte Zahlen sind, so gilt für die Ablenkungswinkel

$$(1) \quad \frac{h_1^2}{(n_1 a_1)^2} + \frac{h_2^2}{(n_2 a_2)^2} + \frac{h_3^2}{(n_3 a_3)^2} = \frac{4 \sin^2 \frac{\varphi}{2}}{\lambda^2}.$$

Setzt man hier $\frac{h_k}{n_k} = h'_k$ ($k = 1, 2, 3$) d. h. die h'_k beziehen sich auf

die Zelle mit vier Atomen, und ferner $a'_1 = a'_2 = \bar{a}$, was in den meisten Fällen innerhalb der Meßgenauigkeit genügt, so bekommt man

$$(1a) \quad (h'_1{}^2 + h'_2{}^2) + \left(\frac{\bar{a}}{a'_3}\right)^2 \cdot h'_3{}^2 = \frac{4\bar{a}^2}{k^2} \sin^2 \frac{\varphi}{2}.$$

Wenn man $h'_1{}^2 + h'_2{}^2$ als Veränderliche längs der Ordinate und h'_3 als Veränderliche längs der Abszisse abträgt, so entspricht jede Indizeskombination einem Punkte in der Ebene und jede Interferenzlinie einer durch diesen Punkt gehenden Geraden. Die Neigung dieser Geraden ist von dem bekannten $\left(\frac{\bar{a}}{a'_3}\right)^2$ -Wert bestimmt und die Geraden schneiden die Ordinatenachse in den ebenso bekannten Punkten $\frac{4\bar{a}^2}{k^2} \sin^2 \frac{\varphi}{2}$. Wenn die CuAu II-Aufnahmen in solchen Diagrammen ausgewertet werden, zeigt es sich, daß sämtliche normalen Linien der pseudotetragonalen Zelle mit vier Atomen vorhanden sind, während nur einzelne Linien an den Stellen, wo die Überstrukturlinien des CuAu I-Gitters zu erwarten wären, auftreten. Dagegen ist es bei einer solchen Darstellung auffallend, daß die neuen Überstrukturlinien sich etwa symmetrisch um die bei der CuAu I-Struktur zu erwartenden Überstrukturlinien gruppieren. Es ist, als ob die CuAu I-Überstrukturinterferenzen durch den Übergang CuAu I in CuAu II in Komponenten aufgespalten würden. Diese „Aufspaltung“ der Überstrukturlinien, die verhältnismäßig groß ist, ist von der im vorigen Paragraph besprochenen sehr kleinen rhombischen Aufspaltung gewisser normaler Linien genau zu unterscheiden. Mehrere dieser paarweise zusammengehörenden neuen Überstrukturkomponenten sind sehr nahe äquidistant. Betrachtet man z. B. die Punkte mit $h'_2 = 1$, also 110, 112, 310 und 312, so sind (mit unveränderten $h'_3{}^2$ -Werten) neue Linien bei etwa 2/10 größeren bzw. kleineren ($h'_1{}^2 + h'_2{}^2$)-Werten vorhanden. Die neuen Überstrukturlinien lassen sich in der Tat durch die quadratische Form einer rhombischen (pseudotetragonalen) Elementarzelle mit $n_1 = 1$, $n_2 = 10$ und $n_3 = 1$ und folglich mit $a_1 = a'_1 = \bar{a}$, $a_2 = 10a'_2 = 10\bar{a}$ und $a_3 = a'_3$ einordnen. Die Gl. (1) geht dabei in

$$(2) \quad h_1{}^2 + \left(\frac{h_2}{10}\right)^2 + \left(\frac{\bar{a}}{a_3}\right)^2 \cdot h_3{}^2 = \frac{4\bar{a}^2}{k^2} \sin^2 \frac{\varphi}{2}$$

über. Mit der Bezeichnung $\frac{h_2}{10} = h'_2 = n_2 \pm \frac{n}{10}$, wo $n_2 = 0, 1, 2, 3 \dots$ und $n = 0, 1, 2, 3, 4$ oder 5 zu setzen ist, bekommt man

$$(2a) \quad h_1{}^2 + \left(n_2 \pm \frac{n}{10}\right)^2 + \left(\frac{\bar{a}}{a_3}\right)^2 \cdot h_3{}^2 = \frac{4\bar{a}^2}{k^2} \cdot \sin^2 \frac{\varphi}{2}.$$

Es gelten dabei empirisch dieselben Bedingungen für die (h_1, n_2, h_3) -Kombinationen wie für die (h_1, h_2, h_3) -Kombinationen der Überstrukturlinien des CuAu I-Gitters (h_1 und n_2 ungemischt, h_1 und h_3 gemischt) und mit wenigen Ausnahmen ist $n = 1$ einzusetzen.

Gemäß Gl. (2a) und den angegebenen Bedingungen für h_1 , n_2 und h_3 bzw. n kann bei einem Vergleich zwischen CuAu I und CuAu II zu jeder CuAu I-Überstrukturlinie 1, 2, 3 oder 4 CuAu II-Komponenten nach folgenden Schema zugeordnet werden.

CuAu I h_1 h_2	CuAu II Zahl der Komponenten
0 0	1
p p	2
0 p {	3
p 0 {	
p q {	4
q p }	

Der Abstand der CuAu II-Komponenten wächst mit h_2 und in den Fällen, wo $h_1 = 0$ ist, gehört zu einer CuAu I-Überstrukturlinie eine einfache CuAu II-Linie, deren Lage, bei unveränderten Dimensionen des Grundgitters, durch den Übergang CuAu I-CuAu II nur sehr wenig geändert wird. Scheinbar sind daher die CuAu I-Überstrukturlinien mit $h_2 = 0$ auch bei CuAu II vorhanden.

Die vollständige Indizierung der Aufnahmen für Legierungen im Gebiet 40—60 Atom-Prozent Au ist in den Tabellen 1—4 gegeben. Um das Studium der Tabellen und Figuren (1—4) zu erleichtern, sind nachstehend die Indizeskombinationen der CuAu I-Überstrukturlinien und die entsprechenden Kombinationen der CuAu II-Überstrukturlinien zusammengestellt worden. Die letzteren sind dabei sowohl in der in den Tabellen und an den Reproduktionen verwendeten Form (h_1, h_2, h_3) als auch in der Form $(h_1, n_2 \pm \frac{n}{10}, h_3)$, die den Zusammenhang zwischen CuAu I und CuAu II besser hervorhebt, geschrieben worden. Die nachstehende Tabelle bezieht sich auf Resultate für 50,0 Atom-Prozent Au.

Die in Tabellen 1—4 berechneten $\sin^2 \frac{\varphi}{2}$ -Werte sind alle, mit Ausnahme für die Aufnahmen der 40- und 60%igen Legierungen, mit $a_2 = 10a_2'$ erhalten. Für die letztgenannten Legierungen wurde die in der Tabelle erreichte Übereinstimmung der berechneten und beobachteten $\sin^2 \frac{\varphi}{2}$ -Werte mit $a_2 = 11a_2'$ erhalten. Für diese Legierungen sind demnach oben in der h_2 -Kolumne unter CuAu II 7, 9, 11

CuAu I			CuAu II			CuAu I			CuAu II		
h_1	h_2	h_3	h_1	h_2	h_3	h_1	h_2	h_3	h_1	h_2	h_3
0 0 1	0 1 1	0	0	$\pm \frac{1}{10}$	1	0 0 3	0 1 3	0	0	$\pm \frac{1}{10}$	3
0 0 1	0 3 1	0	0	$\pm \frac{3}{10}$	1	3 1 0	$\begin{Bmatrix} 3 & 9 & 0 \\ 3 & 11 & 0 \end{Bmatrix}$	3	1	$\pm \frac{1}{10}$	0
1 1 0	$\begin{Bmatrix} 1 & 9 & 0 \\ 1 & 11 & 0 \end{Bmatrix}$	1	1	$\pm \frac{1}{10}$	0	1 3 0	$\begin{Bmatrix} 1 & 29 & 0 \\ 1 & 31 & 0 \end{Bmatrix}$	1	3	$\pm \frac{1}{10}$	0
1 1 0	$\begin{Bmatrix} 1 & 7 & 0 \\ 1 & 13 & 0 \end{Bmatrix}$	1	1	$\pm \frac{3}{10}$	0	2 0 3	2 1 3	2	1	$\pm \frac{1}{10}$	3
2 0 1	2 1 1	2	2	$\pm \frac{1}{10}$	1	0 2 3	$\begin{Bmatrix} 0 & 19 & 3 \\ 0 & 21 & 3 \end{Bmatrix}$	0	2	$\pm \frac{1}{10}$	3
0 2 1	$\begin{Bmatrix} 0 & 19 & 1 \\ 0 & 21 & 1 \end{Bmatrix}$	0	0	$2 \pm \frac{1}{10}$	1	3 1 2	$\begin{Bmatrix} 3 & 9 & 2 \\ 3 & 11 & 2 \end{Bmatrix}$	3	1	$\pm \frac{1}{10}$	2
1 1 2	$\begin{Bmatrix} 1 & 9 & 2 \\ 1 & 11 & 2 \end{Bmatrix}$	1	1	$\pm \frac{1}{10}$	2	1 3 2	$\begin{Bmatrix} 1 & 29 & 2 \\ 1 & 31 & 2 \end{Bmatrix}$	1	3	$\pm \frac{1}{10}$	2
2 2 1	$\begin{Bmatrix} 2 & 19 & 1 \\ 2 & 21 & 1 \end{Bmatrix}$	2	2	$2 \pm \frac{1}{10}$	1	usw.					

und 13 mit 1, 19 und 21 mit 2 bzw. 29 und 31 mit 3 zu vergrößern bzw. in der $(n_2 \pm \frac{n}{10})$ -Kolumne 10 gegen 11 zu vertauschen.

§ 8. Der Strukturfaktor des CuAu II-Gitters

Die oben angegebene quadratische Form [Gl. (2)] genügt, um die Lagen der Überstrukturlinien zu geben, und wir wollen jetzt die Voraussetzungen dafür untersuchen, daß die entsprechende Elementarzelle sich mit den beobachteten Intensitäten vereinbaren läßt. Die fragliche Elementarzelle ist, wie oben gezeigt worden ist, die vieratomige flächenzentrierte Zelle, die in einer der Achsenrichtungen senkrecht zu der pseudotetragonalen Achse verzehnfacht (bzw. vereinfacht) worden ist, während die Identitätsabstände in den zwei übrigen unverändert geblieben sind. Aus gittergeometrischen Gründen müssen demgemäß in den (001)-Ebenen die Gittergeraden parallel mit der kurzen Achse nur von der einen Atomart besetzt sein und parallel mit der langen Achse muß die Verteilung von diesen Gittergeraden eine Periodizität von 10 (bzw. 11 bei 40 und 60%) „einfachen“ Kantenlängen haben. Die Überstrukturlinien können dabei außer von einer Periodizität in der Verteilung der zwei Atomarten auch von einer Periodizität in den Abständen der Gittergeraden bedingt sein.

Bei den Bemühungen, die Verteilung der Atome und ihre Lagen im einzelnen festzustellen, sind wir von zwei Merkmalen, die das CuAu II-Gitter kennzeichnen, geleitet. Erstens erscheinen, wie oben

erörtert worden ist, nur die Überstrukturlinien, nicht aber die normalen Linien des CuAu I-Gitters bei dem CuAu II-Gitter von annähernd äquidistanten Komponenten ersetzt. Diese Tatsache spricht entscheidend dafür, daß eventuelle periodische Variationen in den Abständen der Gittergeraden von nebensächlichem Einfluß sein müssen, denn solche würden, analog den Verhältnissen bei optischen Spektren mit „Geistern“, Begleitlinien sämtlicher Interferenzen verursachen. Zweitens ist das Achsenverhältnis a/a_3 , das für die tetragonale (bzw. pseudotetragonale) Deformation des Gitters maßgebend ist, annähernd gleich groß in den beiden Strukturen. Unserer

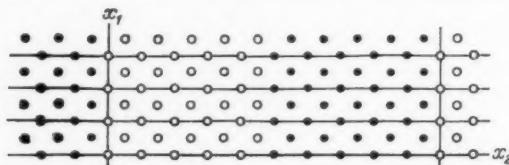


Fig. 6a. Die Elementarbereiche für CuAu II in einer (001)-Ebene.

● Cu-Atome ○ Au-Atome

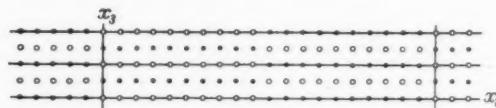


Fig. 6b. Die Gittergeraden senkrecht der (100)-Ebene (Zeichenebene).

● Gittergerade mit nur Cu-Atomen
○ Gittergerade mit nur Au-Atomen

Meinung nach (vgl. § 13) ist die Deformation in den schwach deformierten Gittern dieser Art hauptsächlich davon bedingt, daß die ungleich großen Atome regelmäßig nach einer niedrigeren Symmetrie als der kubischen im Gitter verteilt sind. Der fragliche geringe Unterschied in der Deformation der beiden Gitter macht es daher wahrscheinlich, daß auch für CuAu II Ansammlungen von Au- bzw. Cu-Atomen in einer (001)-Ebene an entsprechenden Ansammlungen von Cu- bzw. Au-Atomen in den Nachbarebenen angrenzen, so daß in dieser Weise die Au- und die Cu-Atome längs Gittergeraden senkrecht der (001)-Ebenen regelmäßig wechseln.

Diese Strukturanalyse hat uns zu einem Strukturtypus geführt, von dem ein spezieller Fall entsprechend der Konzentration CuAu in Fig. 6 wiedergegeben ist. Die dort gezeichnete Struktur unterscheidet sich von der CuAu I-Struktur durch eine Art von regelmäßig wiederkehrenden Phasenverschiebungen der nur mit einer Atomart

besetzten Ebenen. Die Atomkoordinaten für die Elementarzelle dieser Atomverteilung sind mit $k = 0, 1, 2, 3$ und 4 ,

$$20 \text{ Cu: } \begin{pmatrix} 0 & \frac{k}{10} & 0 \\ \frac{1}{2} & \frac{2k+1}{20} & 0 \\ 0 & \frac{2k+11}{20} & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & \frac{k+5}{10} & \frac{1}{2} \end{pmatrix} \quad 20 \text{ Au: } \begin{pmatrix} 0 & \frac{k+5}{10} & 0 \\ \frac{1}{2} & \frac{2k+11}{20} & 0 \\ 0 & \frac{2k+1}{20} & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & \frac{k}{10} & \frac{1}{2} \end{pmatrix}$$

Wird die Ausdehnung der Kohärenzgebiete in den drei Achsenrichtungen mit $L_1 a_1$, $L_2 a_2$ bzw. $L_3 a_3$ und das Streuvermögen für Cu und Au mit Φ_1 bzw. Φ_2 bezeichnet, so bekommt man nach einigen Umformungen für den absoluten Betrag der Strukturamplitude $|S|^*$

$$(3) \quad \left| |S| = \left| \sum_{l_1=0}^{L_1} \sum_{l_2=0}^{L_2} \sum_{l_3=0}^{L_3} e(i\pi(l_1 h_1 + l_2 h_2 + l_3 h_3)) \cdot \left[1 + \varepsilon \left(i\pi \left(h_1 + \frac{h_2}{10} \right) \right) \right] [\Phi_1 + \Phi_2 \cdot e(i\pi(h_1 + h_3))] \cdot \left[\sum_{n=0}^4 \varepsilon \left(i \cdot 2\pi \left(\frac{nh_2}{10} \right) + e(i\pi(h_1 + h_3)) \sum_{n=5}^9 e(i2\pi \frac{nh_2}{10}) \right) \right] \right| \right|.$$

Es ist hier

$$\left| \sum_{l_1=0}^{L_1} \sum_{l_2=0}^{L_2} \sum_{l_3=0}^{L_3} e(i\pi(l_1 h_1 + l_2 h_2 + l_3 h_3)) \right| = \prod_{p=1}^8 \frac{\sin \pi L_p h_p}{\sin \pi h_p}.$$

Wenn die L_p groß sind, kann der Wert dieser von der Optik**) wohlbekannten Funktion schon bei kleinen Abweichungen von ganzzahligen h_p vernachlässigt werden, während sie in denselben den Wert $L_1 L_2 L_3$ bekommt. Demgemäß bekommt man Interferenzen nur in den Punkten, wo die h_p ganze Zahlen sind und die Schärfe der Linien wächst mit L_p . Es soll dabei bemerkt werden, daß h_2 sich auf die 10fache Kantenlänge in der x_2 -Richtung bezieht. Unter Annahme, daß die $L_p a_p$ gleich groß sind, wird also L_2 nur ein Zehntel von L_1 und L_3 . Man bekommt, wenn der in sämtlichen Fällen gemeinsame Faktor $L_1 L_2 L_3$ fortgelassen wird,

*) Es ist unten für Exponentialfunktionen von e die Bezeichnung $\varepsilon(\)$ verwendet worden.

**) M. Born, Lehrbuch der Optik. Berlin 1933.

$$A. \quad h_2 = 10n_2, \quad \left(\frac{h_2}{10} = h_2' = n_2 = 0, 1, 2, 3 \dots \right)$$

$$\sum_{n=0}^4 e\left(i 2 \pi \frac{n h_2}{10}\right) = \sum_{n=5}^9 e\left(i 2 \pi \frac{n h_2}{10}\right) = 5$$

$$(4) \quad \left\{ \begin{aligned} |S| &= 5 \cdot \left[\left[1 + e(i \pi (h_1 + n_2)) \right] \right. \\ &\quad \cdot \left. \left[1 + e(i \pi (h_1 + h_3)) \right] [\Phi_1 + \Phi_2 \cdot e(i \pi (h_1 + h_3))] \right]. \end{aligned} \right.$$

$$B. \quad h_2 \neq 10n_2.$$

$$\sum_{n=0}^4 e\left(i 2 \pi \frac{n h_2}{10}\right) = - \sum_{n=5}^9 e\left(i 2 \pi \frac{n h_2}{10}\right) = \frac{1 - e(i \pi h_2)}{1 - e(i 2 \pi \frac{h_2}{10})}.$$

$$5) \quad \left\{ \begin{aligned} |S| &= \left| \left[1 + e\left(i \pi \left(h_1 + \frac{h_2}{10}\right)\right) \right] \left[1 - e(i \pi (h_1 + h_3)) \right] \right. \\ &\quad \cdot \left. [\Phi_1 + \Phi_2 \cdot e(i \pi (h_1 + h_3))] \cdot \frac{1 - e(i \pi h_2)}{1 - e(i 2 \pi \frac{h_2}{10})} \right| \end{aligned} \right.$$

und somit

$$(6) \quad \begin{cases} h_2 = 10n_2 & \begin{cases} A 1. h_1 h_2' h_3 \text{ ungemischt} & |S| = 20 |\Phi_1 + \Phi_2| \\ A 2. h_1 h_2' h_3 \text{ gemischt} & |S| = 0 \end{cases} \\ h_2 \neq 10n_2 & \begin{cases} B 1. h_1 h_3 \text{ ungemischt} & |S| = 0 \\ B 2. h_1 h_3 \text{ gemischt} & \end{cases} \end{cases}$$

$$a. \quad h_3 \text{ gerade} \quad |S| = 0$$

$$(7) \quad b. \quad h_2 \text{ ungerade} \quad |S| = 4 |\Phi_1 - \Phi_2| \cdot \cos \frac{\pi}{2} \left(h_1 + \frac{h_2}{10} \right) \cdot \frac{\sin \frac{\pi}{2} h_2}{\sin \pi \frac{h_2}{10}}.$$

Der Ausdruck A 1 entspricht den normalen Interferenzen und wird von der Verteilung der Atome unabhängig. A 2 entspricht den Überstrukturinterferenzen, die zu der vieratomigen Zelle gehören. Sie werden sämtlich ausgelöscht. Der Fall B entspricht den übrigen Überstrukturinterferenzen der längs der x_2 -Richtung 10fach vergrößerten Zelle.

Um den Vergleich dieser Struktur mit der CuAu I-Struktur zu erleichtern, führen wir die Größen n_{12} und m ein, definiert durch

$$h_1 + \frac{h_2}{10} = 2n_{12} + \frac{m}{10} \quad \left(\begin{array}{l} n_{12} = 0, 1, 2, 3, \dots \\ \pm m = 1, 3, 5, 7, 9 \end{array} \right).$$

und bekommen für $h_2 \neq 10n_2$; $h_1 h_3$ gemischt; h_2 ungerade.

$$(7a) \quad |S| = \left| 2(\Phi_1 - \Phi_2) \cdot \frac{\sin \frac{\pi \cdot m}{2}}{\sin \frac{\pi \cdot m}{20}} \right| \quad (\pm m = 1, 3, 5, 7, 9).$$

Das Verhältnis des $|S|$ -Wertes der normalen Linien zu den Überstrukturlinien mit $\pm m = 1, 3, 5, 7$ bzw. 9 wird [Gl. (6) und (7a)] $100:30:10, 5:6, 5:5:5$. Wegen der recht großen Unterschiede der Strukturamplituden der verschiedenen Linien werden die berechneten relativen Intensitäten (J) sehr verschieden, je nachdem $J \sim |S|$ oder $J \sim |S|^2$ gesetzt wird. Welcher der Exponenten verwendet werden soll, ist von dem mehr oder weniger idealen Bau der Kristalle abhängig*), **), ***). In Fig. 7 sind nun $\left| \frac{S}{\Phi_1 - \Phi_2} \right|^2$ bzw. $\left| \frac{S}{\Phi_1 - \Phi_2} \right|$ für die verschiedenen m -Werte gezeichnet worden. Die gestrichelten Linien

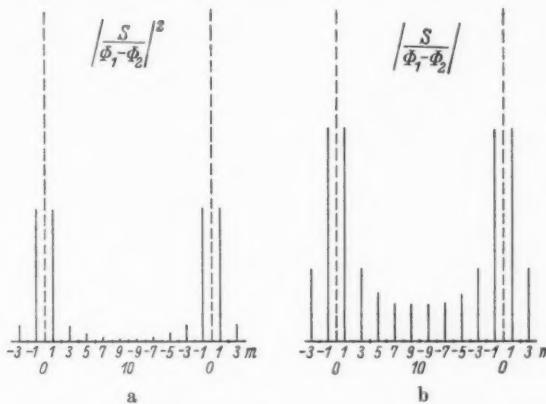


Fig. 7

für $m = 0$ geben die entsprechenden Werte für die ideale CuAu I-Struktur. Die relative Lage der Linien in Fig. 7 soll schematisch die Lage der Linien am Film z. B. für die (110)-Gruppe illustrieren. (Vgl. S. 17.) Welche der beiden Funktionen man auch betrachtet, so bekommt man für den illustrierten Fall beiderseits der Lage, wo das CuAu I-Gitter eine Überstrukturlinie geben sollte, eine Reihe Linien, deren Intensitäten mit m abnehmen, so daß zunächst die Linien mit $m = \pm 1$ zu erwarten sind. Experimentell sind für CuAu II bei 50 Atom-Prozent Au — für welche Konzentration die oben durchgeführten Berechnungen gelten — sämtliche Linien entsprechend Kombinationen mit $m = \pm 1$ gefunden, während die Linien

* P. P. Ewald, Phys. Z. 26, S. 29. 1925.

**) I. Waller, Ann. d. Phys. 79, S. 261. 1926.

***) Vgl. hierzu auch G. Borelius, C. H. Johansson u. J. O. Linde⁶⁾, S. 311.

entsprechend $m = \pm 3$ nur bei den kleinen Ablenkungswinkeln und die Linien entsprechend noch höheren m -Werten in keinem Falle wahrgenommen worden sind. (Tab. 2.) Mit Hinsicht auf diese Ergebnisse würde die Übereinstimmung zwischen den berechneten und beobachteten Intensitäten mit $J \sim |S|^2$ besser als mit $J \sim |S|$ werden. Indessen kann die verhältnismäßig kleine beobachtete Stärke der Linien mit $m = \pm 3$ bzw. $|m| > 3$ auch andere Ursachen haben, die eine Aussage über die fragliche Funktionsabhängigkeit aus den obengenannten Ergebnissen unsicher macht. Solche sind vor allem in Abweichungen einer oder anderer Art von dem angenommenen Gittermodell zu suchen. Wir geben hier, ohne Berechnungen, die Resultate, zu denen unsere Untersuchungen über solche Möglichkeiten geführt haben.

Wenn man annimmt, daß die Abstände der (010)-Ebene, an den Stellen, wo phasenungleiche Teile des Gitters aneinanderstoßen, ein wenig größer sind als die übrigen, was gewissen Verschiebungen aus den idealen Atomlagen entspräche, werden die Ausdrücke der Strukturamplitude in der Richtung verändert, daß $|S|$ für die Linien mit $m = \pm 1$ sowohl relativ zu den normalen Linien als relativ zu den übrigen Überstrukturlinien größer wird. Wenn die geordnete Verteilung nicht ideal ist, womit stets zu rechnen ist, bewirkt dies unter gewissen Bedingungen, daß die Strukturamplituden der Überstrukturlinien mit $m = \pm 1$ verhältnismäßig weniger geschwächt werden als die der übrigen. Dieses Ergebnis kann erklären, daß nur die Proben mit 50 Atom-Prozent Au und von diesen nur die auf maximales Achsenverhältnis und dementsprechenden maximalen Ordnungsgrad angelassenen, die Linien entsprechend $m = \pm 3$ geben. Wenn, schließlich Schwankungen der Identitätsperiode längs der x_2 -Achse vorhanden sein sollten, wird mit steigenden m -Werten die Verbreiterung der Linien größer und damit ihre Schwärzung kleiner, indem die Lageänderung der Linien wegen Änderungen in der Identitätsperiode annähernd proportional mit m wächst.

Die verhältnismäßig große Intensität der Überstrukturlinien des CuAu I-Gitters bzw. der Linien mit $m = \pm 1$ des CuAu II-Gitters relativ zur Intensität der normalen Linien (vgl. Figg. 1—4), scheint dafür zu sprechen, daß in den zugehörigen Fällen J etwa proportional mit $|S|$ anzunehmen ist, und gemäß der Diskussion oben dürfte dieses Ergebnis auch mit den beobachteten relativen Intensitäten der Überstrukturlinien verschiedener m -Werte gut verträglich sein. Jedenfalls scheint eine Atomverteilung gemäß Fig. 6 die für CuAu II experimentell gefundene Intensitätsverteilung in befriedigender Weise erklären zu können.

Ein Vergleich der Resultate für die zwei bei 200° C getemperten Proben mit 46,4 bzw. 53,5 Atom-Prozent Au (Tabellen 1 und 3) läßt erkennen, daß für die erstgenannte Probe nur die Überstrukturlinien der idealen CuAu II-Struktur auftreten, während bei 53,5 Atom-Prozent Au auch gewisse der Überstrukturlinien entsprechend $m = 0$ mit sichtbarer Stärke vorhanden sind.

Die Aufnahmen von Legierungen mit 40 bzw. 60 Atom-Prozent Au (Tab. 4), von denen Reproduktionen in Fig. 2, 2 bzw. 4, 9 mitgenommen sind, zeigen, daß auch hier eine CuAu II-Struktur vorhanden ist, wenigstens insofern, daß man mit einer rhombischen Elementarzelle, die in einer Richtung ungefähr zehn Kantenlängen umfaßt, rechnen kann. Ein eingehender Intensitätsvergleich ist hier schwieriger durchzuführen und dürfte von weniger Interesse als in der nächsten Umgebung von 50% sein. Bemerkenswert ist das oben (S. 16) erwähnte Ergebnis, daß bei 40 und 60 Atom-Prozent Au die Lagen der Überstrukturlinien, die zum Teil schwach sind, besser mit einer Elementarzelle übereinstimmen, deren a_2 -Achse nicht zehn, sondern elf a_2' -Kantenlängen umfaßt. In noch größerer Entfernung von der Zusammensetzung CuAu wird, wie nachträgliche Messungen ergeben haben, die Identitätsperiode längs der x_2 -Richtung noch größer. Die Röntgeninterferenzen zweier bei 200° C getempelter Legierungen mit 62,0 ($a_1 = a_2' = 3,974$; $a_3 = 3,801$ Å) bzw. 64,0 Atom-Prozent Au genügen formal einer quadratischen Form gemäß Gl.(1), wenn für n_2 in $a_2 = n_2 \cdot a_2'$ etwa 11,5 bzw. 14,5 eingesetzt werden. Wenn angenommen wird, daß n_2 mit steigendem Au-Gehalt die Reihenfolge 10, 10,5, 11, 11,5, 12 usw. durchläuft, bedeutet dies, daß die Identitätsperiode längs der x_2 -Achse 20, 21, 22, 23, 24 usw. Gittergeraden einer 001-Ebene umfaßt. Daß dabei die Länge der Elementarzelle die stark schwankende Reihe 10, 21, 11, 23, 12 usw. durchläuft, ist für das Aussehen des Interferenzbildes nebensächlich.

Hinsichtlich der Möglichkeit, daß die Länge der Elementarzelle nicht im ganzen Konzentrationsgebiet bzw. bei allen Temperaturen an zehn Kantenlängen gebunden ist und um die Übergangszustände zwischen den beiden Phasen besser überblicken zu können, scheint es uns angemessen, die Strukturamplitude für eine mehr allgemein definierte Atomverteilung entsprechend 50 Atom-Prozent Au herzuleiten. Unter der Annahme, daß der Identitätsabstand in der x_2 -Richtung $N \cdot a_2'$ statt $10a_2'$ ist und daß, ausgehend vom CuAu I-Gitter, $r_1 + r_2 + 2$ Gittergeraden mit Cu in den Au-Ebenen vorhanden sind, die über entsprechenden, in den Cu-Ebenen vorhandenen ebenso vielen Au-Gittergeraden liegen, bekommt man mit den Bezeichnungen $h_2 = N \cdot h_2'$ und

$$\sum_k = \sum_{n=0}^{r_k} e\left(i 2\pi \frac{n h_2}{N}\right) \text{ bzw. } \sum_k' = \sum_{r_k+1}^{N-1} e\left(i 2\pi \frac{n h_2}{N}\right) (k=1 \text{ od. } 2)$$

$$(8) \quad \left\{ \begin{array}{l} |S| = \left| \left[\Phi_1 \sum_1 + \Phi_2 \sum_1' \right] \right. \\ \quad + e(i\pi(h_1 + h_3)) \cdot \left[\Phi_2 \sum_1 + \Phi_1 \sum_1' \right] \\ \quad + e(i\pi(h_1 + h_2')) \cdot \left[\Phi_1 \sum_2 + \Phi_2 \sum_2' \right] \\ \quad \left. + e(i\pi(h_3 + h_2')) \cdot \left[\Phi_2 \sum_2 + \Phi_1 \sum_2' \right] \right|. \end{array} \right.$$

Es sind hier entweder $r_1 = r_2$ oder $r_1 = r_2 + 1$ zu setzen, und man bekommt für $h_2 = N \cdot n_2$

A 1. $h_1 h_2' h_3$ ungemischt $|S| = 2N \cdot (\Phi_1 + \Phi_2)$

A 2. $h_1 h_2' h_3$ gemischt

$$h_1 h_2' \text{ ungemischt } \begin{cases} a_1, r_1 = r_2 = r \cdot |S| = 2 \cdot (N - 2r - 2)(\Phi_1 - \Phi_2) \\ a_2, r_1 = r_2 + 1 \cdot |S| = 2 \cdot (N - 2r_1 - 1)(\Phi_1 - \Phi_2) \end{cases}$$

$$h_2' h_3 \text{ ungemischt } \begin{cases} b_1, r_1 = r_2 = r \cdot |S| = 0 \\ b_2, r_1 = r_2 + 1 \cdot |S| = 2 \cdot |\Phi_1 - \Phi_2| \end{cases}$$

$$h_3 h_1 \text{ ungemischt } c. \quad |S| = 0.$$

$$h_2 \neq N \cdot n_2.$$

B 1. $h_1 h_3$ ungemischt $|S| = 0$

B 2. $h_1 h_3$ gemischt

$$(9 \text{ a}) \quad a_1, r_1 = r_2 = r \quad |S| = 2 \cdot \left| (\Phi_1 - \Phi_2) \frac{\sin \frac{\pi m}{N} (r+1)}{\sin \frac{\pi m}{2N}} \right|$$

$$(9 \text{ b}) \quad a_2, r_1 = r_2 + 1 \quad |S| = 2 \cdot \left| (\Phi_1 - \Phi_2) \frac{\sin \frac{\pi m}{N} \left(r_1 + \frac{1}{2}\right)}{\sin \frac{\pi m}{2N}} \right|.$$

Wenn $r_1 = r_2 = 4$ und $N = 10$ eingesetzt wird, bekommt man die CuAu II-Struktur gemäß oben. Mit $r < 4$ kommen Linien entsprechend $m = 0$ (CuAu I-Überstrukturlinien) hinzu und sie werden, wenn r_1 bzw. r_2 abnehmen, stärker, während der Unterschied in der Stärke der Linien verschiedener m -Werte ($m \neq 0$) immer mehr ausgeglichen wird. Gleichzeitig wird die durchschnittliche Stärke der letztgenannten immer kleiner und wird, wenn $r_1 = r_2 = -1$, in Übereinstimmung damit, daß dieser Fall die CuAu I-Struktur gibt, gleich Null.

In der Entstehungsweise der CuAu I- bzw. CuAu II-Überstrukturreflexe besteht, obschon die Strukturamplituden der beiden Strukturen aus derselben Gleichung erhalten werden können, ein gewisser Unterschied, der deutlich wird, wenn man die Besetzung der Netzebenen betrachtet. So entsprechen im Falle CuAu I (bei idealer Verteilung und 50 Atom-Prozent Au) sämtliche $(h_1 h_2 h_3)$ -Kombinationen der Überstrukturinterferenz solcher Netzebenen, die abwechselnd mit nur Cu- bzw. mit nur Au-Atomen besetzt sind, und man bekommt, wenn der doppelte Ebenenabstand einer der fraglichen Parallelscharen im Braggschen Reflexionsgesetz eingesetzt wird, Überstrukturreflexe wegen der Differenz im Streuvermögen der aufeinander folgenden Ebenen. Infolgedessen bekommt man, wenn die Indizes der Überstrukturinterferenzen verdoppelt werden, die Indizes von normalen Interferenzen erster Ordnung, denn eine solche Verdoppelung ist damit gleichbedeutend, daß im Braggschen Reflexionsgesetz der einfache Ebenenabstand der Parallelscharen eingesetzt wird. Im Falle CuAu II sind die Verhältnisse komplizierter. Die Indizeskombinationen der stärksten Überstrukturinterferenzen ($m = \pm 1$) entsprechen hier Netzebenen, deren Massendichte pro Flächeneinheit sehr klein ist, was man z. B. für die Kombination (011) schon durch Betrachtung der Fig. 6b sehen kann. Die beträchtliche Intensität dieser Interferenzen, die man trotzdem bekommt, hängt damit zusammen, daß die fraglichen Netzebenenscharen solche sind, wo zehn aufeinander folgende Ebenen mit nur Cu-Atomen beiderseits von zehn aufeinander folgenden Ebenen mit nur Au-Atomen umgeben sind und umgekehrt. Man kann diese Anordnung auch so beschreiben, daß Netzebenenpakete in welchen nur Cu- bzw. nur Au-Atome vorkommen, regelmäßig abwechseln. In diesem Falle soll für die Überstrukturinterferenz im Braggschen Reflexionsgesetz der 20fache Netzebenenabstand eingesetzt werden, und erst wenn die $(h_1 h_2 h_3)$ -Indizes der Überstrukturreflexe mit 20 multipliziert werden, bekommt man die entsprechenden normalen Interferenzen erster Ordnung.

Es ist oben die CuAu II-Struktur immer in Verbindung mit der CuAu I-Struktur erörtert worden, was nicht nur deswegen geschehen ist, weil die letztgenannte Struktur schon früher wohl bekannt war, sondern auch, weil man in dieser Weise übersichtlich angeben kann, für welche CuAu II-Indizeskombinationen eine von Null verschiedene Intensität zu erwarten ist*). Gewissermaßen kann die geordnete Verteilung der CuAu I-Struktur als ein Grundtypus angesehen werden,

*) Die Verwendung der h_3 -Indizes in den Tabellen und Figuren ist hauptsächlich von dem geringeren Platzbedürfnis dieser Bezeichnungsweise bedingt.

zu dem die kompliziertere Verteilung der CuAu II-Struktur zugeordnet werden kann. Da es durchaus denkbar ist, daß ähnliche Verhältnisse auch bei anderen Phasen mit geordneter Verteilung vorhanden sein können, scheint es uns angemessen, für dergleichen geordnete Verteilungen, deren Überstrukturinterferenzen durch „Aufspaltung“ der Überstrukturinterferenzen einer einfacheren Struktur hergeleitet werden können, eine besondere Bezeichnung zu verwenden. Vorschlagsweise könnte man die CuAu II-Phase als eine *komplexe Überstrukturphase*, die der CuAu I-Überstrukturphase zugeordnet ist, bezeichnen. Die Überstrukturinterferenzen der CuAu II-Phase sollten dann als *komplexe Überstrukturinterferenzen* bezeichnet werden.

§ 9. Die Abhängigkeit der Intensität und Schärfe der Röntgeninterferenzen von der Wärmebehandlung und Konzentration

Das CuAu-Gebiet. Die Röntgenaufnahmen der ofengekühlten Proben im Gebiet 40—60 Atom-Prozent Au zeigen alle mit Ausnahme von der für 40 Atom-Prozent Au eine tetragonale Struktur mit Überstrukturlinien, deren Lage etwa der der CuAu I-Überstrukturlinien entspricht. Bei der Legierung mit 42,2 Atom-Prozent Au waren jedoch schon nach dieser Wärmebehandlung einige „aufgespaltene“ Überstrukturlinien, vor allem die der (110)-Gruppe recht gut sichtbar. Bei der Aufnahme für 40 Atom-Prozent Au war nur eine Verbreiterung der normalen Linien ohne sicher feststellbare tetragonale Aufspaltung zu sehen (Fig. 2, I).

Die Linienschärfe der Aufnahmen der ofengekühlten Legierungen variiert recht stark. Von den normalen Linien zeigen hauptsächlich die bei der Umwandlung stark verschobenen wie z. B. die 113-Linie eine Verbreiterung und anomal geringe Intensität*) und diese Erscheinung ist bei den goldreichen Legierungen (50—60 Atom-Prozent Au) viel merkbarer als bei den kupferreichen. Die Tatsache, daß nicht alle Linien in demselben Grad geschwächt und verbreitert erscheinen, ist in folgender Weise zu verstehen. In dem ersten Anfang der Umwandlung dürfte die durchschnittliche tetragonale Deformation innerhalb verschiedener Bereiche etwas verschieden sein und deshalb ist zu erwarten, daß die Schärfe und Stärke einer bestimmten Linie um so besser ist, je weniger ihre Lage von der Deformation beeinflußt wird. Eine einfache Rechnung zeigt, daß bei 50 Atom-Prozent Au die Veränderung der $\sin^2 \frac{\Psi}{2}$ -Werte, wegen der tetragonalen Deformation des kubischen Gitters und der Kontraktion, den folgenden

*) Vgl. auch W. Gorsky^{13).}

den Indizeskombinationen nachstehenden Zahlen proportional sind: (111) + 1; (222) - 4; (200) - 12; (202) + 16; (311) - 23; (220) - 24; (002) + 28; (113) + 57; usw.

Von den Überstrukturlinien zeichnet sich vor allem die (001)-Linie aus, indem diese auch für die ofengekühlten Legierungen im ganzen Konzentrationsbereich mit einer verhältnismäßig großen Stärke und guten Schärfe hervorkommt (Figg. 1, 1 und 2, 3). Bei fortgesetztem Temperiern der Proben wird ihre Stärke kaum größer, geht aber in gewissen Fällen zurück. Die Sonderstellung dieser Linie hängt damit zusammen, daß die (001)-Linie des CuAu I-Gitters mit der (011)-Linie des CuAu II-Gitters beinahe zusammenfällt (vgl. S. 16). Für die übrigen Überstrukturlinien der ofengekühlten Legierungen variiert die Stärke und Schärfe stark mit der Konzentration der Legierungen. Die größte Stärke und Schärfe der Linien bekommt man zwischen etwa 47—53 Atom-Prozent Au, wo das CuAu I-Gitter bei niedrigen Temperaturen stabil ist. In den Fokussierungsaufnahmen des äußersten Ablenkungsgebiets sind sie aber auch bei dieser Konzentration sehr schwach und diffus (vgl. Fig. 4, 4 mit Fig. 1, 1). Der diffuse Charakter und die Schwäche der Überstrukturlinien nimmt schnell mit steigender Cu- bzw. Au-Konzentration zu. (Vgl. Fig. 1, 1 mit Fig. 2, 3).

Bei fortgesetztem Temperiern der Proben auf 200° C hinunter bilden sich im Gebiet 47—53 Atom-Prozent Au die Linien der CuAu I-Struktur allmählich mit wohl ausgebildeter Schärfe und Stärke aus. An beiden Seiten dieses Konzentrationsgebiets bekommt man analog die Linien der CuAu II-Struktur.

In unserer ersten Untersuchung²⁾ wurde die Analyse und Berechnung nur für die Röntgenaufnahme der Legierung mit 50,0 Atom-Prozent Au durchgeführt. Eine genaue Analyse der Aufnahmen für 45 bzw. 55 Atom-Prozent Au würde schon da zu der Entdeckung von CuAu II geführt haben.

Das Gebiet 65—80 Atom-Prozent Au. Das Homogenitätsgebiet der CuAu-Phase mit einem von eins abweichenden Achsenverhältnis erstreckt sich, was die Konzentrationskurven für die Gitterkonstanten (Fig. 8), das Achsenverhältnis (Fig. 9) und den Widerstand (Fig. 10) übereinstimmend ergeben, bei niedrigen Temperaturen von etwa 36 bis auf etwa 65 Atom-Prozent Au. An der Cu-Seite des Konzentrationsdiagrammes wird sie von der kubischen Cu₃Au-Phase (eventuell mit einem zwischenliegenden Zweiphasengebiet) begrenzt. Legierungen mit höherer Goldkonzentration als 65 Atom-Prozent Au zeigen nach unseren Untersuchungen im getemperten Zustand eine kubische (möglicherweise pseudokubische) Struktur mit sehr schwachen Über-

strukturlinien, die bis zu einer Goldkonzentration von etwa 80 Atom-Prozent Au verfolgt werden können. In Figg. 2, 7, 4, 11 und 12 sind einige Beispiele von Röntgenaufnahmen dieser Legierungen wiedergegeben. Nur bei den Debyeaufnahmen sind die Überstrukturlinien wahrnehmbar und die Zahl derselben ist auch bei diesen Aufnahmen klein. So konnten bei der Aufnahme der Legierung mit 66,7 Atom-Prozent Au mit genügender Sicherheit 5 solche Linien vermessen werden, die sich als 001, 110, 012, 112 und 123 in bezug auf die kubische Zelle mit 4 Atomen indizieren lassen. Bei der Aufnahme der Legierung mit 69,2 Atom-Prozent Au lassen sich nicht alle der beobachteten Linien mit dieser Zelle indizieren, die Linien sind auch nicht auf die CuAu II-Struktur zurückzuführen. Wegen der kleinen Zahl und Schwäche der Linien und daraus folgender Unsicherheit ihrer $\sin^2 \frac{\varphi}{2}$ -Werte soll die Strukturdiskussion dieser Legierungen übergegangen werden.

Überstrukturlinien der kubischen Struktur sind für die Legierungen dieses Gebietes früher nicht beobachtet worden. Dagegen gibt Wehner¹¹⁾ an, daß er nach langem Temperiern einer Legierung mit 70,0 Atom-Prozent Au bei 240° C und Abschrecken von dieser Temperatur eine tetragonale Struktur mit $\frac{a_1}{a_3} = 1,03$ erhalten hat.

Indessen sollte nach Wehner diese Legierung im kubischen Zustand $a_w = 3,954 \text{ \AA E}$ haben, während nach der Umwandlung $a_1 = 3,955$ und $a_3 = 3,840 \text{ \AA E}$ sein sollte. Wir berechnen hieraus eine Volumenkontraktion von 2,9%, die hinsichtlich der von uns bei CuAu gefundenen maximalen Kontraktion von 0,9% bei 50 Atom-Prozent Au unwahrscheinlich groß ist. Die Möglichkeit ist nicht ausgeschlossen, daß die tetragonale Aufspaltung in diesem Falle durch auftretende Extralinen vorgetäuscht ist.

Wir bemerken schließlich, daß in den Umwandlungstemperatur-Konzentrationskurven der CuAu-Legierungen ein Knickpunkt bei etwa 65 Atom-Prozent auftritt^{5, 11)} also bei der Konzentration, wo nach unseren Untersuchungen die Struktur kubisch wird. Der Übergang (pseudo)-tetragonal-kubisch scheint also auch bei diesen Diagrammen sich bemerkbar zu machen.

§ 10. Gitterdimensionen und Achsenverhältnisse der untersuchten CuAu-Legierungen

Die Gitterdimensionen. Die mit Kamera I erhaltenen Gitterkonstanten sind in Tab. 5 zusammengestellt, sie gelten hauptsächlich für Zustände geordneter Atomverteilung. Ausführliches über die Wärmebehandlungen der Proben vgl. in § 3. Nur in zwei Fällen

Tabelle 5
Gitterdimensionen im CuAu-Systeme in ÅE

Atom-% Au	Geordnete Atomverteilung					Statist. unge- ordnet a_w	Volumen- kontrak- tion %
	Wärmebehandl. Std.	° C	Struktur- typus	\bar{a}	a_3		
0	—	—	k	—	—	3,608	—
25,0	300	200	k	—	—	3,739	3,746
35,1	300	200	k	—	—	3,801	3,800
38,1	300	200	r	3,867	3,708	3,813	3,814
40,0	300	200	r	3,881	3,688	3,816	3,818
45,0	300	200	r	3,932	3,653	3,837	3,844
46,4	300	200	r	3,939	3,651	3,841	3,850
48,0	300	200	t	3,950	3,662	3,852	3,857
50,0	300	200	t ^{*)}	3,958	3,666	3,858	3,865
50,0	60	200	t ^{**)†}	3,952	3,662	3,853	3,865
50,0	2	400	t	3,940	3,692	3,856	3,865
50,0	20	422	r	3,954	3,683	3,861	3,865
50,0	1	200	r	3,960	3,652	3,855	3,865
53,5	100	200	r	3,975	3,685	3,876	3,881
60,0	300	200	r	3,976	3,765	3,904	3,910
64,0	300	200	r	3,960	3,852	3,924	3,925
66,7	300	200	k	—	—	3,940	3,938
74,3	300	200	k	—	—	3,973	3,971
100	—	—	k	—	—	4,069	—

^{*)} Diese CuAu I-Struktur durch Umwandlung CuAu_{kub}—CuAu I erhalten.

^{**)†} Diese CuAu I-Struktur durch Umwandlung CuAu II—CuAu I erhalten.

(25 und 50 Atom-Prozent Au) sind die Gitterkonstanten der statistisch ungeordneten Phasen direkt bestimmt worden. Die Werte für die zwei Legierungen fallen sehr genau auf die entsprechende Kurve von van Arkel und Basart²⁰⁾, so daß wir bei der Berechnung der bei den Umwandlungen stattfindenden Volumenänderung der Legierungen, die Gitterkonstanten der statistisch ungeordneten Phase für die übrigen Konzentrationen aus der Kurve dieser Autoren haben interpolieren können. Die interpolierten Werte sind in der Tabelle nebst den direkt gemessenen in Spalte 8 unter a_w aufgeführt. In Spalte 4 in der Tabelle sind die kubischen, tetragonalen und rhombischen Strukturen bzw. mit k, t und r bezeichnet. Um Platz zu sparen, sind auch die Gitterkonstanten der kubischen Phasen mit geordneter Atomverteilung (25 und 66—80 Atom-Prozent Au) unter $a_m = \sqrt[3]{\bar{a}^2 \cdot a_3}$ (Spalte 7) mitgeteilt. In der letzten Spalte sind die berechneten Volumenkontraktionen wegen der Umwandlung in Prozenten angegeben.

Eine graphische Darstellung der Gitterdimensionen in ihrer Abhängigkeit von Konzentration und Wärmebehandlung der Proben ist in Fig. 8 gegeben. Die a_m -Werte liegen, wie ersichtlich, ein wenig unterhalb der entsprechenden a_w -Werte und die beiden Kurven

laufen etwa an den Grenzen des CuAu II-Gebiets, wo $\frac{\bar{a}}{a_3} = 1$ wird, zusammen. Die Kontraktion beim Übergang in den geordneten Zustand ist, wie aus Fig. 8 und noch besser aus Tab. 5 hervorgeht, am größten bei 50,0 Atom-Prozent Au mit 0,8% für CuAu II und 0,6—0,9% für CuAu I und wird an den Grenzen der CuAu II-Phase innerhalb der Meßfehler gleich Null. Der Wert 0,9% gehört zu einem Zustand, der nach Umwandlung der CuAu II-Struktur in CuAu I

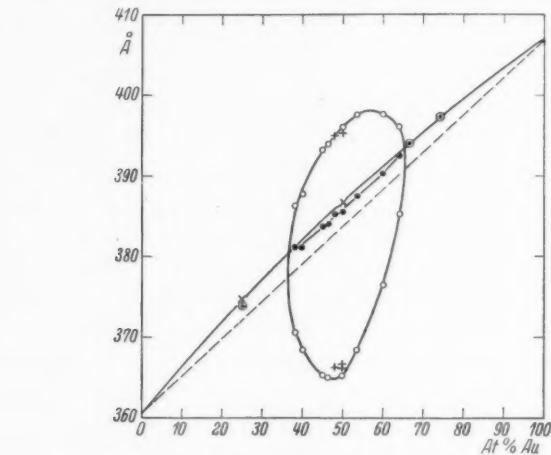


Fig. 8. Die Gitterdimensionen des CuAu-Systems.

— a_w statistisch ungeordnet gemäß von Arkel und Basart;
 × a_w statistisch ungeordnet; —○— a_w geordnet-kubisch;
 —●— $\sqrt[3]{a^2 a_3}$ CuAu II; —○— \bar{a} und a_3 CuAu II; + a und a_3 CuAu I

durch Tempern bei 350—200° C erhalten wurde. Es scheint also, als ob dieser Umweg für die gute Ausbildung der CuAu I-Struktur günstig ist, was auch in einer besonders großen Linienschärfe der entsprechenden Röntgenaufnahmen zum Ausdruck kommt.

Auch bei Cu₃Au veranlaßt der Übergang in geordneten Zustand eine Verkleinerung der Gitterkonstante, und die entsprechende Volumenkontraktion beträgt 0,6%. Dagegen scheint es, als ob oberhalb etwa 65 Atom-Prozent Au dieser Übergang eher eine Volumenvergrößerung (von etwa 0,2%) veranlaßte.

Sowohl die \bar{a} wie auch die a_3 -Werte des CuAu II-Gitters liegen gut auf stetigen Kurven, die zusammen eine geschlossene Kurve bilden. Etwa auf derselben Kurve liegen auch die a_1 -Werte des CuAu I-Gitters, während die a_3 -Werte dieses Gitters oberhalb der entsprechenden Werte des CuAu II-Gitters liegen. Die gefundene

Form der fraglichen Kurve ist schon bei Wehner¹¹⁾ zu sehen, ob-schon die Streuung seiner Werte viel größer ist und seine Absolut-werte weniger zuverlässig sind. Zum Teil ist dies wohl darauf zurückzuführen, daß das Vorhandensein von zwei verschiedenen geordneten Verteilungen im AuCu-Gebiet Wehner noch unbekannt gewesen ist.

Das Achsenverhältnis von CuAu I bzw. CuAu II. Die Resultate der a/a_3 -Bestimmungen sind in Tabellen 6 und 7 und Fig. 9 zusammengestellt

Tabelle 6
Das Achsenverhältnis im CuAu-Gebiet

Atom-% Au	„Ofengekühlte“ $\bar{a} : a_3$	300 Stunden bei 200° C	
		$\bar{a} : a_3$	Struktur
35,1	—	1,00	k
38,1	—	1,043	r
40,0	1,00	1,052	r
42,2	1,051	1,063	r
45,0	1,063	1,076 ₅	r
46,4	1,068	1,079 ^{*)}	r
48,0	1,072	1,078	t
49,2	1,072	1,077	t
50,0	1,078	1,080	t
50,5	1,076	1,075	t
53,5	1,067	1,079 ^{**)}	r
55,0	1,065	1,074	r
60,0	1,038	1,056	r
64,0	1,000	1,028	r
64,8	1,000	1,015	r
66,7	—	1,000	k
74,3	—	1,000	k

^{*)} Diese Legierung wurde außerdem 20 Stunden bei 400° C getempert und abgeschreckt, was $\bar{a} : a_3 = 1,067$ ergab. Durch Anlassen der ofengekühlten Probe (300–200° C) wurde CuAu I erhalten mit $a_1 : a_3 = 1,070$.

^{**)} Diese Legierung nur 100 Stunden bei 200° C.

Tabelle 7
Das Achsenverhältnis bei 50,0 Atom-% Au

Wärmebehandlung	$\bar{a} : a_3$	Struktur
Ofengekühlt	1,078	t
300 Stunden 200° C . .	1,080 ^{*)}	t
60 „ 200° C . .	1,079 ₅ ^{**)}	t
2 „ 400° C . .	1,067	t
20 „ 422° C . .	1,074	r
1,5 „ 300° C ^{***}	1,083	r
1 „ 200° C ^{***}	1,084 ₅	r

^{*)} Umwandlung CuAu_{kub}—CuAu I.

^{**)} Umwandlung CuAu II—CuAu I.

^{***} Vorher bei 422° C getempert.

worden. Es geht aus den Tabellen und der Figur deutlich hervor, daß das CuAu I- von dem CuAu II-Gitter genau unterschieden werden muß, wenn man die Gesetzmäßigkeiten in der Variation des Achsenverhältnisses mit der Konzentration, Temperatur usw. verfolgen will. Als allgemeine Regel gilt, daß das Achsenverhältnis a_1/a_3 durch die Umwandlung CuAu I—CuAu II ein wenig vergrößert wird. Wahrscheinlich haben auch die unregelmäßigen Phasenverschiebungen, die bei der Bildung von CuAu I aus der statistisch ungeordneten Phase

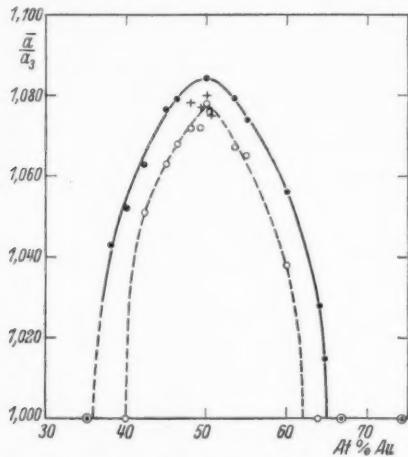


Fig. 9. Die Achsenverhältnisse \bar{a}/a_3 im CuAu-Gebiet.
 —○— kubisch 200° getempert; —●— CuAu II 200° getempert;
 + CuAu I 200° getempert; —○— „Ofengekühlte“ Legierungen

zuerst vorhanden sind, eine Tendenz, das Achsenverhältnis des Gitters zu vergrößern, ebenso wie die periodischen Phasenverschiebungen in CuAu II. In dieser Weise wird verständlich, daß man gemäß unseren Erfahrungen bei fortgesetztem Tempern eine kleine Abnahme in dem Achsenverhältnis beobachten kann. Für diese Annahme spricht auch die Tatsache, daß die wohl ausgebildete CuAu I-Struktur mit sehr scharfen Überstrukturlinien, die man durch die Umwandlung CuAu II—CuAu I erhalten kann (vgl. S. 30), ein Achsenverhältnis $a_1:a_3 = 1,079_5$ gab, während für die lange Zeit bei 200° C getemperte Probe, mit weniger scharfen Überstrukturlinien $a_1:a_3 = 1,080$ betrug.

Ferner gilt gemäß den Resultaten Gorskys^{13, 14)} und den theoretischen Überlegungen von Borelius³⁰⁾, daß das Achsenverhältnis mit steigender Temperatur abnimmt. In Übereinstimmung hiermit zeigte eine Probe mit 46,4 Atom-Prozent Au, die nach dem lang-

zeitigen Temfern bei $400-200^\circ\text{C}$ das Achsenverhältnis $a_1 : a_3 = 1,079$ gegeben hatte, nach 20 Stunden bei 400°C und folgendem Abschrecken $a_1 : a_3 = 1,067$. In beiden Fällen war CuAu II vorhanden. Indessen kann scheinbar das Entgegengesetzte eintreffen, wenn der Gittertypus in den zwei zu vergleichenden Fällen nicht derselbe ist. So bekommt man (Tab. 7) in einer Probe mit 50 Atom-Prozent Au nach Temfern bei 400°C und Abschrecken $a_1 : a_3 = 1,067$ für CuAu I, während nach Temfern bei der höheren Temperatur 422°C und Abschrecken $a_1 : a_3 = 1,074$ für CuAu II erhalten wurde. Dieselbe Probe ergab nach 380 stündiger Temperung zwischen $400-200^\circ\text{C}$ den für CuAu I maximal erhaltenen Wert $a_1 : a_3 = 1,080$. Für CuAu II konnte bei 50 Atom-Prozent Au ein Wert entsprechend dieser niedrigen Temperatur nicht ohne weiteres erhalten werden, weil unter solchen Bedingungen diese Modifikation in CuAu I übergeht. Ein möglichst entsprechender Wert wurde aber in der Weise erhalten, daß die 20 Stunden bei 422°C getemperte und nachher abgeschreckte Legierung (Struktur CuAu II) etwa 1 Stunde im Gebiet $370-200^\circ\text{C}$ angelassen wurde. Das CuAu II-Gitter war dabei beibehalten und das Achsenverhältnis war von 1,074 auf $1,084_5$ angewachsen. Eine andere Probe mit derselben Vorbehandlung wurde 1,5 Stunden im Gebiet $350-300^\circ\text{C}$ gehalten, ohne daß das CuAu II-Gitter zerstört wurde, und ergab $a_1 : a_3 = 1,083$. Daß es überhaupt möglich ist, die Ordnung des CuAu II-Gitters durch Temfern bei einer Temperatur weit unterhalb der Umwandlungstemperatur (die für den Übergang CuAu II in CuAu I bei etwa 410°C liegen dürfte) zu verbessern, ist ohne Zweifel davon abhängig, daß die Geschwindigkeit der Einordnung der Atome innerhalb kleiner Gebiete viel größer ist als die Geschwindigkeit, mit der große zusammenhängende Gebiete ohne Phasenunterschiede ausgebildet werden können, wie es in anderem Zusammenhang von Borelius und den Verfassern⁶⁾ bei der direkten Ausbildung geordneter Phasen geschlossen worden ist. Die in oben beschriebener Weise behandelte Probe mit der CuAu II-Struktur und $a_1 : a_3 = 1,084_5$ wurde nachher 60 Stunden im Gebiet $350-200^\circ\text{C}$ gehalten und von 200°C abgeschreckt. Sie war dann, wie eine Röntgenaufnahme zeigte, in CuAu I umgewandelt mit $a_1 : a_3 = 1,079_5$. Indessen waren bei einer Probe mit anfänglich CuAu II-Struktur (Fig. 3, 1) nach 120 stündigem Anlassen ($380-200^\circ\text{C}$) die CuAu II-Strukturlinien noch sichtbar, obgleich sehr schwach im Verhältnis zu den AuCu I-Überstrukturlinien (Fig. 3, 2). Dieses Ergebnis zeigt, daß der Übergang CuAu II-CuAu I langsam vor sich geht.

Von den beiden Kurven in Fig. 9 bezieht sich die äußere auf das CuAu II-Gitter. Mit Ausnahme der Legierung mit 50 Atom-

Prozent, die gemäß oben behandelt wurde, sind sämtliche Proben im Gebiet 400—200° C lange Zeit getempert. Der Wert 1,084₅ der Legierung mit 50 Atom-Prozent Au scheint trotz ihrer besonderen Wärmebehandlung recht gut auf der Kurve der anderen zu liegen. Die innere Kurve in Fig. 9 bezieht sich auf die ofengekühlten Legierungen. Eine direkte Bestimmung der Gitterkonstanten aus den Aufnahmen der ofengekühlten Proben, die in den meisten Fällen nur mit Debyekamera erhalten worden sind, würde sehr ungenaue Werte gegeben haben. Das Achsenverhältnis kann aber mit hinreichender Genauigkeit bestimmt werden. Diese Werte sind in Tab. 6 aufgeführt worden. Die Tatsache, daß sämtliche \bar{a}/a_3 -Werte dieser ofengekühlten Proben recht gut auf einer stetigen Kurve liegen, spricht dafür, daß alle Proben in vergleichbaren Zuständen erhalten worden sind, was außerdem von den Widerstandsbestimmungen gestützt wird. (Vgl. hierzu § 10, Fig. 10.)

Wegen der verhältnismäßig kleinen Variationen in den a_m -Werten bei fortdauerndem Tempern der Proben und wegen der Möglichkeit, auch aus Debyeaufnahmen, deren Interferenzlinien ein wenig breit und diffus sind, das Achsenverhältnis des Gitters auf 0,1—0,2% genau zu bestimmen, ist es unter Umständen von Interesse, daß die Gitterkonstanten in diesen zwei Größen ausgedrückt und daraus berechnet werden können. Es gilt mit den Bezeichnungen

$$\gamma = \bar{a} : a_3 = 1 + \delta$$

und wie oben $a_m = \sqrt[3]{\bar{a}^2 \cdot a_3}$ die Identität

$$a_3(\gamma - 1) = a_m \cdot \left(\gamma^{\frac{1}{3}} - \gamma^{-\frac{2}{3}} \right)$$

und nach Umformung

$$\bar{a} = a_m \left(1 + \frac{1}{3} \delta - \frac{1}{9} \delta^2 + \dots \right)$$

$$a_3 = a_m \left(1 - \frac{2}{3} \delta + \frac{5}{9} \delta^2 - \dots \right).$$

In dieser Weise können z. B. die Gitterkonstanten der ofengekühlten Legierungen berechnet werden, obschon nur das Achsenverhältnis direkt bestimmt worden ist. Für die Größe a_m kann am besten der mittlere Wert vom statistisch ungeordneten und bestmöglich geordneten Zustand der Legierungen verwendet werden. Wenn für die ofengekühlten Legierungen die so berechneten Werte im Konzentrationsdiagramme eingezeichnet werden, bekommt man innerhalb

der geschlossenen Kurve der lange getemperten Proben (Fig. 8) eine damit gleichförmige (nicht eingezeichnete) Kurve.

§ 11. Der elektrische Widerstand und die Phasen des CuAu-Systems

Wir geben in diesem Paragraphen die Resultate unserer elektrischen Widerstandsmengen und diskutieren im Anschluß daran die Resultate anderer Untersuchungen.

Die Werte des spezifischen Widerstandes, die nach den in § 3 angegebenen drei Wärmebehandlungsverfahren für 20° C erhalten worden sind, sind in Tab. 8 zusammengestellt und in einem Konzentrationsdiagramm Fig. 10 gezeichnet.

Tabelle 8

Spezifischer Widerstand (ρ) in Mikroohm·cm
I Von 650° C abgeschreckt, II „Ofengekühlt“, III Getempert 200° C

Atom-% Au	Wärmebehandlung			Atom-% Au	Wärmebehandlung		
	I	II	III		I	II	III
0	—	—	1,70	42,2	—	11,30	7,75
4,4	3,87	—	—	45,0	—	9,5	6,40
10,9	6,73	—	6,70	45,0	—	—	6,37
14,0	8,15	—	8,17	46,4	14,1	8,2	5,94
16,0	8,67	—	8,83	48,1	—	7,3	5,26
19,5	9,75	—	9,07	49,2	—	6,7	4,24
20,9	—	—	8,10	50,0	14,1	5,7	3,63
22,6	10,88	—	6,37	50,5	—	5,8	3,98
23,0	—	—	5,58	53,5	—	7,5	6,04
25,0	11,35	—	4,49	55,0	13,85	8,1	6,60
26,0	11,58	—	—	59,6	13,65	12,0	9,05
27,0	—	—	5,19	60,0	13,58	11,3	9,10
27,4	—	—	5,53	64,0	12,90	12,9	11,30
30,0	—	—	7,47	64,8	12,90	—	12,21
30,1	12,40	—	7,60	66,7	12,50	—	12,91
33,3	—	—	10,79	69,2	12,00	—	12,50
35,1	13,10	—	11,88	74,3	10,90	—	11,63
38,1	—	13,7	10,35	83,8	8,13	—	8,25
39,8	13,57	13,4 ₅	9,24	96,9	3,62	—	3,62
40,0	13,75	13,5	8,94	100	—	—	2,22

Die Werte der abgeschreckten Proben sind in guter Übereinstimmung mit den entsprechenden anderen Autoren in den letzten Jahren, von welchen wir die umfassenden Messungen von Weber⁵), Schönmann⁷), Wehner¹¹) und Pospfsl²⁸) erwähnen. Die kleineren Unterschiede, die vorhanden sind, können sowohl auf die verschiedenen Herstellungsmethoden der Proben (z. B. bei Wehner gegossene Stäbe, bei uns gewalzte Drähte) wie auch auf die verschiedenen Meßmethoden, vor allem bei der Querschnittsbestimmung, zurückgeführt werden.

Für Legierungen, die lange Zeit unterhalb der Umwandlungs-temperatur getempert worden sind, stimmen die Resultate verschiedener Arbeiten weniger gut überein. Gemeinsam für sämtliche ist jedoch daß bei Cu_3Au und CuAu spitzenförmige Minima in dem Widerstandskonzentrationsdiagramm vorhanden sind. Bei diesen Konzentrationen stimmen verschiedene Untersuchungen auch insofern überein, daß

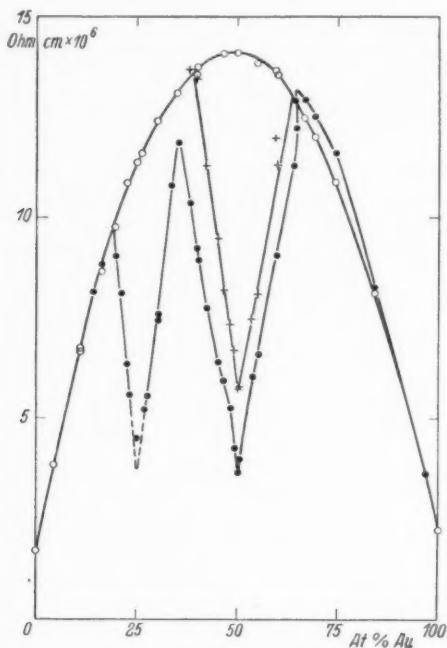


Fig. 10. Der spezifische elektrische Widerstand des CuAu-Systems (20° C).
 —○— Von 650° C abgeschreckt; —●— Bei 200° C getempert;
 —+— „Ofengekühlte“ Legierungen

hier Maxima im Umwandlungs-temperatur-Konzentrationsdiagramm vorhanden sind.

Das Gebiet um 40 Atom-Prozent Au. Die Werte unserer Widerstandskurve der getemperten Proben liegen im allgemeinen niedriger als die anderer Autoren, mit der Ausnahme, daß Wehner¹¹⁾ in der Umgebung von 40 Atom-Prozent Au viel niedrigere Werte erreicht hat. Er hat nämlich in diesem Gebiet eine spitzenförmige Einsenkung der Kurve erhalten mit einem Minimumwiderstand bei 40 Atom-

Prozent Au, der nur wenig höher liegt als derjenige bei 50 Atom-Prozent Au, während wir in dem von der Spitze bei 50 Atom-Prozent Au aufsteigenden Kurvenast nur eine kleine Herabbiegung finden. Wegen der niedrigen Umwandlungstemperatur in diesem Konzentrationsgebiet, die eine ungewöhnlich große Trägheit der letzten Widerstandsniedrigung veranlaßt, kann es sehr wohl sein, daß hier zu hohe Endwerte des Widerstands vorgetäuscht werden, und wir lassen deshalb die Frage über die Realität der Spalte Wehnert bei 40 Atom-Prozent Au offen. Zu den fraglichen Resultaten Wehnert soll jedoch bemerkt werden, daß die Anomalien, die er bei der Röntgenuntersuchung seiner wärmebehandelten Legierungen in diesem Gebiete fand und die von ihm so gedeutet werden, daß Kupfer während des Glühens abgedampft wäre, die Zuverlässigkeit seiner Widerstandswerte dieses Zustandes ein wenig einschränken und an sich die Realität der nur von ihm*) erhaltenen Spalte bei 40 Atom-Prozent Au fraglich machen.

Anderseits geben die Resultate der Widerstandstemperaturmessungen sowohl von Wehner¹¹⁾ wie von Haughton und Payne⁸⁾ Veranlassung, der Zusammensetzung Cu_3Au_2 eine besondere Bedeutung beizulegen. Röntgenographisch ist die Frage über die Struktur der Legierungen in der Umgebung von 40 Atom-Prozent Au von Wehner und von Preston⁹⁾ aufgenommen worden, jedoch ohne positive Ergebnisse. Preston findet, daß das Gitter einer Legierung mit 39,3 Atom-Prozent Au wie bei 50 % tetragonal ist, gibt aber an, daß in der Röntgenaufnahme dieser Legierung keine Überstrukturlinien zu sehen waren, was uns überraschend erscheint. Das negative Ergebnis Wehnert ist auf die oben besprochenen Anomalien seiner getemperten Proben zurückzuführen. Wir finden gemäß Tab. 4 und der Reproduktion in Fig. 2, 2 gut ausgebildete Überstrukturlinien sowohl bei 40 Atom-Prozent Au wie bei den (nicht reproduzierten) Aufnahmen der angrenzenden Konzentrationen (z. B. 38,1, 39,8 und 42,2 Atom-Prozent Au). Diese Aufnahmen unterscheiden sich aber in keiner wesentlichen Weise von denjenigen der anderen Konzentrationen mit CuAu II-Struktur. Wir können daher mit gutem Grunde schließen, daß die eventuelle Sonderstellung der Zusammensetzung Cu_3Au_2 betreffend der Struktur höchst wahrscheinlich auf den Variationsmöglichkeiten, die unser CuAu II-Modell zuläßt, gemäß der Diskussion in § 8 (S. 23, 24) beruht.

*) Freilich geben auch Kurnakow und Ageew⁹⁾ bei 40 Atom-Prozent Au eine Spalte an, da aber der Minimumwert ihrer Kurve weit oberhalb unsres Wertes für 40 Atom-Prozent Au liegt, kann darauf keine Bedeutung gelegt werden.

Die Widerstandswerte in den Spitzen bei Cu_3Au und $CuAu$. Unsere Widerstandswerte in der Umgebung von 25 Atom-Prozent Au liegen auf einer gut ausgebildeten Spitz, ohne die Modulierungen derselben, die für das 50 %-Gebiet charakteristisch sind. Wegen der Trägheit der letzten Widerstandsniedergänge der Legierungen bei exakt 25 Atom-Prozent Au, kann angenommen werden, daß der erhaltbare Endwert für diese Legierung (25,0 Atom-Prozent Au) nicht erreicht worden ist. Eine Extrapolation der Kurve der übrigen Legierungen zu dieser Konzentration stützt die Annahme, daß bei erreichtem Gleichgewicht die Spitz der Kurve bei exakt 25,0 Atom-Prozent Au zu liegen kommt. Diese Extrapolation läßt auch den Minimumwiderstand bei dieser Konzentration zu $\varrho = 3,7 \cdot 10^{-6}$ Ohmcm schätzen.

Bei 50,0 Atom-Prozent Au liegt unser Widerstandswert $\varrho = 3,63 \cdot 10^{-6}$ Ohmcm der getemperten Probe niedriger als früher sowohl von uns wie von anderen Autoren erreicht worden ist. Dieser Wert wurde erhalten, nachdem die bei etwa 700° C ausgeglühte Probe erst abgeschreckt und dann der Wärmebehandlung 200—380—200° C insgesamt 380 Stunden unterworfen wurde. In der Röntgenaufnahme zeigte sich diese Legierung nach der Umwandlung grobkristallinischer, als man bei diesen Legierungen nach der Umwandlung zu sehen gewöhnt ist.

Elektrischer Widerstand der ofengekühlten Legierungen. Die ofengekühlten Legierungen (vgl. § 3) zeigen Widerstandswerte, die im Konzentrationsdiagramme eine stetige recht gut reproduzierbare Kurve geben mit einer Spitz bei 50 Atom-Prozent Au gemäß Fig. 10. Für kinetische Untersuchungen der Umwandlung dürften Kurven dieser Art von Interesse sein.

Widerstandsanomalien im $CuAu$ -System. Schließlich sollen hier einige Worte über in der Literatur vorhandenen Widerstandsangaben der $CuAu$ -Legierungen, die wir als „anormal“ bezeichnen wollen, gesagt werden.

Schönmann⁷⁾ findet eine spitzenförmige Einsenkung der Widerstandskurve auch bei 20 Atom-Prozent Au, was damals zu der Annahme einer Cu_4Au -Phase führte, die jedoch zur Zeit allgemein aufgegeben ist. Als Beitrag zur Klärung solcher Widerstandsanomalien führen wir folgende eigene Erfahrungen darüber an. In unseren früheren Versuchen über dieses System kam es in ein paar Fällen vor, daß in der Umgebung von 20 Atom-Prozent Au anormal kleine Widerstände nach den Temperungen erhalten wurden. In den Röntgenaufnahmen zeigten diese Legierungen zwei kubische Phasen

mit einer Gitterkonstantendifferenz von etwa $0,04 \text{ \AA}$, deren Ausbildung wahrscheinlich mit einer ungenügenden Homogenisierung der Legierungen bei dem Schmelzen zusammenhangt. Nach Umschmelzen und sorgfältiger Homogenisierung dieser Legierungen zeigten sie in der Tat auch nach Temperiern die normalen Widerstandswerte gemäß der Kurve in Fig. 10. Dieses Ergebnis schließt nicht die Möglichkeit aus, daß im Zustandsdiagramm ein Zweiphasengebiet dem thermodynamischen Gleichgewicht entspricht, und könnte so gedeutet werden, daß die Einstellung auf das Zweiphasengleichgewicht durch vorhandene Inhomogenitäten erleichtert wird, während bei gut homogenisierten Proben dieses Gleichgewicht nicht in mäßigen Zeiten erreicht werden kann. Die von Kurnakow und Ageew⁹⁾ gefundenen Widerstandswerte, die von derjenigen anderer Autoren stark abweichen, dürften auf eine ungenügende Homogenisierung zurückzuführen sein.

§ 12. Über den Umwandlungsverlauf im CuAu-System

Die Untersuchungen über den Umwandlungsverlauf im CuAu-Gebiet zeigen, daß dieser sehr verschieden sein kann je nach den Wärmebehandlungsbedingungen. So geht bei 50 Atom-Prozent Au die kubische in die tetragonale Phase vollständig über, auch wenn die Probe ziemlich schnell, aber ohne abgeschreckt zu werden, auf Zimmertemperatur gekühlt wird, während die Umwandlung oberhalb etwa 400° C sehr langsam geht, wenn die kubische Phase von höherer Temperatur auf diese Temperatur gekühlt und dort angelassen wird. Im letzten Falle bekommt man, wie besonders von Gorsky¹³⁾ gezeigt worden ist, die Interferenzen der beiden Phasen nebeneinander gut ausgebildet und man kann den Übergang mit der Zeit röntgenographisch leicht verfolgen. In der Richtung tetragonal-kubisch sind die Verhältnisse analog. Unsere ofengekühlten Proben geben Beispiele des erstgenannten Umwandlungsverlaufs (Fig. 1, 1, 2, 3, 3 und 4, 4), während eine ursprünglich tetragonale Probe (49,2 Atom-Prozent Au), die nach 20 Stunden bei 420° C noch nicht vollständig umgewandelt worden ist, (Fig. 1, 5) ein Beispiel des zweiten Umwandlungsverlaufs gibt.

Um die Ergebnisse dieser Art zu verstehen, müssen die Hysteresiserscheinungen, die von Borelius, Johansson und Linde⁶⁾ nachgewiesen und später von Grube¹²⁾ und anderen bestätigt worden sind, berücksichtigt werden. Die Ursache der Hysterese und die Bedeutung derselben für den Umwandlungsverlauf ist durch thermodynamische Überlegungen in Verbindung mit einfachen Modellvorstellungen von Borelius³⁰⁾ geklärt worden. Demgemäß hat

man mit drei Temperaturen (t_u , t_m und t_o) zu rechnen. Oberhalb t_m hat die kubische und unterhalb t_m die tetragonale Phase die kleinste freie Energie. Indessen ist oberhalb t_m im Intervall zwischen t_m und t_o die tetragonale Phase und unterhalb t_m im Intervall zwischen t_m und t_u die kubische Phase metastabil, indem hier die freie Energie der Übergangszustände zwischen geordneter und statistischer Verteilung bzw. umgekehrt größer ist als die der Grenzzustände. Diese Schwellen in der freien Energie wird mit dem Abstand von t_m immer kleiner. Bei und unterhalb t_u (bzw. bei und oberhalb t_o) ist die Neigung der freien Energiekurve als Funktion von dem Ordnungsgrad derart, daß die Übergangszustände zwischen der kubischen Phase und der tetragonalen Grenzphase (bzw. tetr. und kub.) ohne eine Erhöhung in der freien Energie glatt durchlaufen werden können.

Diese Theorie gibt eine natürliche Erklärung der besonderen Züge, die diese Umwandlungen kennzeichnen. So ist in der Richtung kubisch-tetragonal zwischen t_m und t_u bzw. in der Richtung tetragonal-kubisch zwischen t_m und t_o eine verhältnismäßig langsame zweiphasige Umwandlung zu erwarten, deren Geschwindigkeit mit dem Abstand von t_u wächst. Wenn die untere Grenztemperatur t_u bzw. die obere t_o erreicht wird, verläuft die Umwandlung mit sehr großer Geschwindigkeit, so daß, wie besonders Widerstandstemperaturmessungen zeigen, statt Stunden nur wenige Sekunden für den vollständigen Übergang (bei kleinen Proben) nötig sind.

Außer der Komplikation wegen der oben besprochenen Hysterese muß im CuAu-Gebiet berücksichtigt werden, daß im 50 Atom-Prozent Au zwei verschiedene geordnete Atomverteilungen stabil sein können. Wegen metastabiler Zustände, die die Übergänge zwischen den Phasen beeinflussen, ist ein recht verwickeltes System von ineinander greifenden Hysteresiserscheinungen denkbar. Unsere Ergebnisse hinsichtlich der Bildung der CuAu II-Phase bestätigen diese Vermutung. Es scheint, als ob bei Abkühlung der kubischen Phase mit 50 Atom-Prozent Au von hoher Temperatur diese wegen der Hysterese direkt in Gebiete, wo CuAu I stabil ist, hineinkommt und daß, erst wenn die Temperatur wieder ein wenig erhöht wird, die CuAu II-Struktur mit ihrem regelmäßigen Phasenunterschiede sich ausbilden kann. Daß bei relativ schnellen Temperaturänderungen die Verhältnisse sich so gestalten, können wir schon aus unseren bisherigen Erfahrungen mit Sicherheit schließen. Dagegen genügen diese nicht, um eine Aussage über die Phasengleichgewichte bei sehr langem Tempern im Hysteresegebiet zu machen, vor allem bei Erreichung dieser von hoher Temperatur, sondern hierfür sind weitere Untersuchungen nötig (vgl. hierzu auch Tab. 6).

§ 13. Die Abhängigkeit der Gitterdeformation von der Atomverteilung

Schon in unserer ersten Arbeit²⁾ über die Umwandlungen im 50-Prozentgebiet der CuAu-Legierungen haben wir durch eine einfache geometrische Überlegung die Annahme begründet, daß die tetragonale Deformation des kubischen Gitters bei dem Übergang aus dem ungeordneten in den geordneten Zustand durch die fragile Packung der ungleich großen Cu- und Au-Atome bedingt ist. Nach dieser Vorstellung hängt die tetragonale Deformation direkt von dem Ordnungsgrad ab. Bei der experimentellen Prüfung dieser Abhängigkeit kann als Maß der Deformation das Achsenverhältnis a_1/a_3 genommen werden. Für die Bestimmung des Grads der Unordnung kann erstens der Widerstand herangezogen werden und es ist Borelius³⁰⁾ gelungen, mit demselben theoretischen Modell (CuAu I) sowohl die Variationen des Achsenverhältnisses wie die des Widerstandes mit der Temperatur richtig zu beschreiben. Zweitens ist auch die Intensität und Schärfe der Überstrukturlinien als Maß der Ordnung genommen worden. Es wurde aber schon früh von Borelius und den Verfassern⁶⁾ darauf aufmerksam gemacht, daß gewisse Komplikationen zu erwarten sind, die es unmöglich machen, einfach aus der Intensität der Überstrukturlinien und dem elektrischen Widerstand auf den Ordnungszustand des Gitters zu schließen. Vor allem ist die durch die Fig. 14 der erwähnten Arbeit beschriebene Möglichkeit naheliegend, daß die geordneten Kristalle in Gebiete zerlegt sein können, die gegeneinander phasenverschoben sind, aber gleichen Ordnungsgrad und Achsenrichtung haben. Solche Phasenunterschiede sind als Übergangszustand notwendig zu erwarten, wenn angenommen wird, daß die Einordnung an vielen Punkten des Gitters unabhängig voneinander einsetzt und sich von diesen Punkten ausbreitet.

Diese an sich plausiblen Vorstellungen haben nun durch die Analyse der CuAu II-Struktur eine gute Stütze bekommen. Es sind nämlich in diesem Gitter solche gegenseitig phasenverschobenen Gebiete sicher vorhanden, und ihre Ausdehnung ist genau bekannt, so daß die verschiedenen Wirkungen derselben ohne willkürliche Annahmen studiert werden können. Dieses Studium zeigt in anschaulicher Weise einerseits, daß die Gitterdeformation, die bei CuAu I und CuAu II annähernd gleich ist, durch Phasenunterschiede wenig beeinflußt wird, und andererseits, welche mannigfaltigen Variationen in der Lage, der Stärke und der Schärfe der Überstrukturinterferenzen durch Phasenunterschiede erhalten werden können. Wegen des erstgenannten Umstands wird verständlich, daß beim Einordnen der Atome die tetragonale Deformation sich der des Endzustandes verhältnismäßig schnell annähern kann, denn hier-

für ist nur nötig, daß innerhalb der anfänglich gebildeten Kleingebiete der Ordnungsgrad sich in jedem Gebiet, unabhängig von den anderen, auf einen der Temperatur entsprechenden Wert einstellt, was relativ schnell vor sich gehen kann. Indessen ist dieser Zustand vom Endzustand noch weit entfernt. Der elektrische Widerstand ist wegen der unregelmäßigen Phasenverschiebungen höher als der des Endzustandes und vor allem weisen die Überstrukturinterferenzen beträchtliche Anomalien auf.

Die oben für CuAu II ausgeführten Berechnungen können ohne größere Abänderungen verwendet werden, um einige Anhaltspunkte für die zu erwartenden Anomalien zu geben. Wenn man damit rechnet, daß die Ausdehnung der phasengleichen Gebiete längs den x_1 - und x_2 -Achsen etwa gleich sind, während sie längs der x_3 -Achse vielfach größer ist, bekommt man analog der Gl. (2a)

$$\sin^2 \frac{\varphi}{2} = \frac{\lambda^2}{4 \bar{a}^2} \left[\left(n_1 \pm \frac{n'}{N} \right)^2 + \left(n_2 \pm \frac{n''}{N} \right)^2 + \left(\frac{\bar{a}}{a_3} \right)^2 \cdot h_3^2 \right].$$

Ähnlich wie im rhombischen Falle wird die Intensität der Überstrukturlinien mit $n' = n'' = 1$ und n_1, n_2 ungemischt bedeutend größer als die der übrigen, d. h. auch in diesem Falle scheint es, als ob die CuAu I-Überstrukturlinien in Komponenten aufgespalten sein würden. Beträgt aber die mittlere Ausdehnung der phasengleichen Gebiete etwa 50 Kantenlängen oder mehr, so erscheinen diese Komponenten nicht mehr getrennt, sondern geben zusammen eine verbreiterte Linie. Die integrierte Stärke dieser Linie wird von derselben Größenordnung wie die der entsprechenden einfachen CuAu I-Linie. Als Maß der relativen Verbreiterung kann der Abstand der äußersten Komponenten mit $n' = n'' = 1$ verwendet werden. Man bekommt für den Unterschied in $\sin^2 \frac{\varphi}{2}$ dieser Komponenten, wenn die Indizes des CuAu I-Gitters für n_1 und n_2 eingesetzt werden

$$4 \left(\sin^2 \frac{\varphi}{2} \right) = \frac{\lambda}{4 \bar{a}^2} \cdot \frac{2 (h_1 + h_2)}{N}.$$

Diese Formel zeigt, daß mit den gemachten Annahmen eine Verbreiterung wegen der Zerlegung in Komponenten für die Linien $h_1 = h_2 = 0$ nicht vorhanden ist (diese werden in der Lage auch noch weniger als die übrigen beeinflußt), was also die in § 9 besprochene Sonderstellung der (001)- und (003)-Linie erklären kann (vgl. auch unten). Wenn die Größe der phasengleichen Gebiete sehr verschieden ist, wird mit den Schwankungen um den innerhalb eines Kristallstücks geltenden Mittelwert die Intensität der Linien immer kleiner und gleichzeitig werden die Linien immer unschärfer.

In diesem Zusammenhang soll auch auf zwei andere denkbare Komplikationsmöglichkeiten hingewiesen werden. Wegen der annähernd gleichen a_1 -Werte der CuAu I- und CuAu II-Modifikation scheint es wahrscheinlich zu sein, daß in demselben Kristall ziemlich große und wohl ausgebildete Gebiete der beiden Modifikationen gleichzeitig vorhanden sein können.

Weiter ist im CuAu II-Kristall eine Anordnung, die der Zwillingsbildung bei schwach deformierten Gittern sehr ähnelt, denkbar. Bei dem Übergang CuAu I in CuAu II sind anfangs zwei Richtungen senkrecht der tetragonalen Achse gleichwertig und es ist wohl möglich, daß auch in sehr lange Zeit getemperten CuAu II-Kristallen Gebiete aneinanderstoßen, die gegenseitig 90° um die pseudotetragonale Achse gedreht sind.

In ausgeprägtem Widerspruch zu unserer Ansicht, daß die Tetragonalität einfach durch den Ordnungszustand der Atome geometrisch bedingt ist, steht eine zuerst von Oshima und Sachs²²⁾ gemachte Annahme, daß die tetragonale Deformation und das Einordnen der Atome bis zu einem gewissen Grade unabhängig voneinander bzw. mit verschiedener Reaktionsgeschwindigkeit verlaufen sollten. Oshima und Sachs, die den Umwandlungsverlauf an Einkristallen röntgenographisch studierten, fanden bei der Verwendung von relativ hoher Anlaßtemperatur, daß im Laufe der Umwandlung kubisch-tetragonal die Stärke bzw. Schärfe für die Überstrukturinterferenzen verschiedener Indizeskombinationen nicht parallel gehen, sondern daß z. B. die 001- und 110-Interferenzen sich bestimmt verschieden verhalten, obschon ihr Aussehen im Endzustand etwa gleich ist. Diese Anomalien, die in Übereinstimmung mit der Bemerkung der genannten Verfasser, nicht einfach durch einen gewissen Unordnungsgrad im ganzen Gitter gedeutet werden können, führten sie zu der oben erwähnten Annahme. Die Rechtfertigung dieser merkwürdigen Aufteilung der Umwandlung in zwei Teilvergänge, Gitteränderung und Atomumordnung, von denen der erste dem zweiten erheblich vorauslaufen sollte — was auch nach Sachs etwas künstlich scheint*) — sollte wohl die sein, daß die Anomalien der Röntgeninterferenzen dadurch geklärt werden. Indessen ist dies weder in der Arbeit von Oshima und Sachs noch in den späteren Arbeiten von Sachs gezeigt worden. Dagegen kommen solche Anomalien gemäß oben als eine natürliche Folgerung unserer Vorstellungen heraus.

Dehlinger und Graf²⁵⁾, die auch CuAu-Einkristalle untersuchten, folgerten wie Oshima und Sachs, daß die Gitterdeformation

*) Lit.⁴⁰⁾ S. 15.

der Atomumordnung vorangehen sollte. Sie sind aber in ihren Schlußfolgerungen viel weiter gegangen und behaupten, daß die freien (Valenz-) Elektronen des Metalls *zweifellos* für den Eintritt der Tetragonalität und ihre Größe verantwortlich zu machen sind und gleichzeitig die Atome in die regelmäßige Anordnung zu bringen suchen*). Dehlinger und Graf benutzen für gewisse während des Umwandlungsverlaufs (Richtung kubisch-tetragonal) durch Abkühlung auf Zimmertemperatur festgehaltene Übergangs- oder Zwischenzustände das Wort „Zwischenzustand“ und Dehlinger^{36a, 39a}) definiert diesen besonderen Zustand in folgender Weise: „Die Grundzelle hat im ganzen Gitter die tetragonale Form des endgültigen Gleichgewichtszustandes. Dagegen sind nur in einem Teil der Gitterzellen die Kupfer- und Goldatome geordnet, im übrigen Teil des kohärenten Gitters — der um so größer ist, je größer die Abkühlungsgeschwindigkeit war — sind die Atome noch wie im Einkristall vollkommen ungeordnet“. Zu dieser Definition ist hinzuzufügen, daß gemäß D. u. G. die verschiedenen geordneten Gebiete eines Kristalles, die durch ungeordnete Gebiete voneinander getrennt liegen, phasengleich sein sollten. Es sollte nämlich diese Eigentümlichkeit eine notwendige Folgerung der experimentellen Ergebnisse dieser Autoren sein.

Die experimentellen Grundlagen dieses Modells und die daran geknüpften Hypothesen sind hauptsächlich die folgenden. 1. Einkristalle, die von einer Temperatur nahe oberhalb der Umwandlungs temperatur relativ schnell (innerhalb einiger Minuten) auf Zimmertemperatur gekühlt worden sind, zeigen eine tetragonale Deformation, aber keine Überstrukturlinien. 2. Einkristalle die innerhalb 40 Minuten vom Erstarrungspunkt etwa gleichmäßig auf Zimmertemperatur abgekühlt wurden („Zwischenzustand“), zeigen verbreiterte Überstrukturinterferenzen, obschon die normalen Interferenzen scharf sind. 3. Für die gemäß Punkt 2 wärmebehandelten Proben führen D. u. G. an, „daß der elektrische Widerstand im Zwischenzustand im gleichen Verhältnis größer ist als der des Endzustandes, wie die Überstrukturlinien schwächer sind als die des Endzustandes“**).

Es würde hier zu weit führen, auf die Einzelheiten der Berechnungen und Diskussionen von D. u. G. bzw. Dehlingers spätere Ausführungen einzugehen. Wir wollen uns daher auf einige kurze

*) In einer späteren Arbeit Dehlingers [Lit.^{39a}] S. 130] postuliert der Verfasser, daß die Einstellung der regelmäßigen oder regellosen Atomverteilung der Mischkristalle durchaus auf die Veränderungen in der spezifischen Atomrumpfwirkung zurückzuführen ist.

**) Nach Dehlinger^{39a} S. 154 zitiert.

Bemerkungen beschränken. Bei der Berechnung der zuerst von Phragmén³⁴⁾ bei Cu_3Au nachgewiesenen Verbreiterung der Überstrukturinterferenzen haben D. u. G. eine Formel benutzt, die v. Laue für die Linienverbreiterung (der normalen Linien sowie der Überstrukturlinien) wegen sehr kleiner Kristallite hergeleitet hat. Diese Formel ist für den fraglichen Fall nicht verwendbar. Die Behauptung Dehlingers^{*)}, daß die von Borelius und den Verfassern³⁵⁾ angenommenen Phasenunterschiede mit den beobachteten Intensitäten der verbreiterten Überstrukturlinien nicht vereinbar sein sollten, ist durch unsere oben gegebenen Rechnungen widerlegt worden. Dehlinger und Grafs³⁶⁾ Deutung der Drehkristallaufnahme eines gemäß Punkt 1 oben wärmebehandelten Einkristalls kann nicht richtig sein. Mit der Angabe von D. u. G., daß der a_1 -Wert bei der Umwandlung unverändert geblieben sei und mit der wohlgegründeten Annahme, daß die Volumenkontraktion wegen der Umwandlung nicht größer als 0,9% sein kann [0,9% ist die größte von uns gefundene Volumenkontraktion, die erst nach langzeitigem Tempern erreicht worden ist (vgl. Tab. 5), während in dem fraglichen Falle die Umwandlung eben angefangen hat], wird nämlich das Achsenverhältnis a_1/a_3 höchstens 1,009. Dieser Wert ist viel zu klein, um mit den von D. u. G. beschriebenen ausgezogenen, aber nicht auf $\frac{a_1}{a_3} = 1$ sich erstreckenden Interferenzpunkten vereinbar zu sein. Wahrscheinlich röhren einige der Punkte der fraglichen Aufnahme von nicht umgewandelten kubischen Kristallfragmenten her. D. u. G. bzw. Dehlinger haben die verschiedenen Wirkungen der Phasenunterschiede nicht berücksichtigt, sondern statt dessen eine Reihe willkürlicher Hypothesen eingeführt. Trotzdem ist es ihnen nicht gelungen, die experimentellen Ergebnisse einwandfrei zu deuten.

Die Bedeutung der in diesem Paragraphen erörterten Frage beschränkt sich nicht auf die hier besprochene CuAu -Umwandlung. Dehlinger^{36, 39a) **} hat z. B. die Cu_3Au -Umwandlung und die Martensitumwandlung mit ähnlichen Vorstellungen verknüpft. Im Falle Cu_3Au sollte demgemäß die mit der Umwandlung verbundene Kontraktion des Gitters dem Einordnen der Atome vorangehen. Auch hier sind aber Phasenunterschiede zu berücksichtigen, was nicht gemacht worden ist^{***}). Die Martensitumwandlung wird bei der Diskussion der CuAu -

^{*)} ^{39a)} S. 154, 155.

^{**) Weitere Literaturangaben sind in den zitierten Arbeiten zu finden.}

^{***} Sykes und Evans⁴²⁾ haben, in einer kürzlich erschienenen Untersuchung über die Umwandlung von Cu_3Au , u. a. die Temperatur- bzw. Zeitabhängigkeit des Widerstandes verfolgt. Durch eine scharfsinnige Analyse

Umwandlung oftmals angeführt, um zu zeigen, wie die Gitterumwandlung der Atomdiffusion vorangehen kann. Indessen dürfte die Zusammenstellung dieser zwei Fälle auf ein Versehen bei der Argumentierung zurückzuführen sein. Der Übergang des Eisens vom kubisch flächenzentrierten in das innenzentrierte Gitter ist nicht vom aufgelösten Kohlenstoff verursacht. Die kleine tetragonale Deformation des kubisch innenzentrierten Gitters dagegen, die von dem gelösten Kohlenstoff wirklich abhängt, ist, wie die verschiedenen Messungen übereinstimmend zeigen, der gelösten Kohlenstoffmenge genau proportional³⁹⁾, woraus man auch schließen kann, daß das Zurückgehen dieser Deformation bei dem Anlassen in der Tat parallel mit der Kohlenstoffausscheidung geschieht.

§ 14. Zusammenfassung

Im 50 Atom-Prozent-Gebiet der CuAu-Legierungen ist eine geordnete Phase mit 40 Atomen (bei 40 und 60 %, 44 Atome) in der Elementarzelle, deren Atomverteilung rhombische Symmetrie besitzt, nachgewiesen und näher studiert worden. Diese Phase (CuAu II) wird erhalten nach langem Temperiern der Legierungen in den Konzentrationsgebieten 36—47 und 53—65 Atom-Prozent Au bei niedrigen Temperaturen (400—200° C). Im Gebiet 47—53 Atom-Prozent Au wird dagegen unter diesen Bedingungen die früher bekannte tetragonale Phase (CuAu I) erhalten. Durch Abschrecken von etwas höherer Temperatur (etwa 410—420° C) kann auch bei diesen Konzentrationen CuAu II erhalten werden. Wegen Temperaturhysterese soll im letzten Falle die Abschrecktemperatur von unten erreicht werden.

Für die Anschauungen über den Zusammenhang zwischen Atomverteilung und Gitterdeformation ist die CuAu II-Struktur von großem Interesse. Diese kann nämlich als eine CuAu I-Struktur, in der periodische Phasenunterschiede vorhanden sind, aufgefaßt werden, so daß die Einflüsse solcher Phasenunterschiede auf Gitterdeformation, elektrischen Widerstand, Röntgeninterferenzbild usw. studiert werden können. In Übereinstimmung mit den schon früher von Borelius und den Verfassern vorgebrachten Anschauungen zeigt diese Unter-

der Resultate legen sie unzweideutig fest, daß bei Cu₉Au die Anomalien der Übergangszustände durch phasenungleiche Kleingebiete verursacht sind. Demgemäß gibt es nun einen experimentell begründeten Beweis dafür, daß die hier vertretene Auffassung auch mit Hinsicht zu Cu₉Au richtig ist. Indessen ist Sykes und Evans Angabe, daß Dehlinger und Graf³⁸⁾ Phasenunterschiede zur Deutung ihrer Ergebnisse angenommen haben sollten, nicht richtig (Nachtrag zur Korrektur).

suchung, daß die für die Übergangszustände der CuAu-Umwandlung charakteristischen Anomalien auf das Vorhandensein von phasenungleichen, geordneten Gebieten zurückgeführt werden können. Dagegen ist die Hypothese, daß die Gitterdeformation der Atomordnung vorangehen sollte bzw. sind die speziellen Vorstellungen Dehlingers über den sogenannten Zwischenzustand experimentell nicht begründet. Es wird gezeigt, daß auch die sogenannte Martensitumwandlung im FeC-System keine Stütze dieser Anschauungen gibt.

Die Gitterdimensionen und das Achsenverhältnis (im CuAu-Gebiet) der geordneten Phasen sind unter verschiedenen Wärmebehandlungsbedingungen genau gemessen worden.

Im Konzentrationsgebiet 65—80 Atom-Prozent Au zeigten die getemperten Legierungen eine kubische Struktur und sehr schwache Überstrukturlinien.

Die spezifischen Widerstände des ganzen CuAu-Systems sind nach verschiedenen Wärmebehandlungen gemessen und die Resultate sind unter Berücksichtigung früherer Messungen diskutiert worden.

Dem Direktor des hiesigen Instituts Prof. G. Borelius sagen wir unsren herzlichen Dank für wertvolle Diskussionen und förderndes Interesse bei der Untersuchung.

Literatur zum CuAu-System

- 1) N. S. Kurnakow, S. Zemczuzny u. M. Zasedatelev, J. Inst. Metals **15**, S. 305. 1916.
- 2) C. H. Johansson u. J. O. Linde, Ann. d. Phys. **78**, S. 439. 1925; **82**, S. 449. 1927.
- 3) G. Borelius, Ann. d. Phys. **77**, S. 109. 1925.
- 4) G. Grube, Ztschr. Metallkde. **19**, S. 508. 1927.
- 5) W. Weber, Diss. Stuttgart 1927.
- 6) G. Borelius, C. H. Johansson u. J. O. Linde, Ann. d. Phys. **86**, S. 291. 1928.
- 7) G. Schönmann, Diss. Stuttgart 1929.
- 8) J. L. Haughton u. R. J. M. Payne mit röntgenographischem Appendix von G. D. Preston, Proc. J. Inst. Metals **46**, S. 457. 1931.
- 9) N. S. Kurnakow u. N. W. Ageew, Proc. J. Inst. Metals **46**, S. 481. 1931.
- 10) M. Le Blanc u. G. Wehner, Ann. d. Phys. [5] **14**, S. 481. 1932; **23**, S. 570. 1935.
- 11) G. Wehner, Diss. Leipzig 1931.
- 12) G. Grube, G. Schönmann, F. Vaupel u. W. Weber, Ztschr. f. anorg. Chem. **201**, S. 41. 1931.
- 13) W. Gorsky, Ztschr. f. Phys. **50**, S. 64. 1928; Phys. Ztschr. Sovjet Union **6**, S. 69 u. 77. 1934.
- 14) H. Röhl, Ztschr. f. Phys. **69**, S. 309. 1931; Ann. d. Phys. [5] **18**, S. 155. 1933; Diss. Marburg 1933.

15) W. Broniewski u. K. Wesolowski, C. R. Acad. Sci. Paris, **198**, S. 370 u. 569. 1934.
 16) H. J. Seemann u. E. Vogt, Ann. d. Phys. [5] **2**, S. 976. 1929.
 17) G. Tammann, Ztschr. anorg. u. allg. Chem. **107**, S. 1. 1919; Lehrb. d. Metallographie, Leipzig 1923; Ann. d. Phys. **75**, S. 212. 1924.
 17a) G. Tammann u. O. Heusler, Ztschr. anorg. u. allg. Chem. **158**, S. 355. 1926.
 18) M. L. Blanc, K. Richter u. E. Schiebold, Ann. d. Phys. **86**, S. 929. 1928.
 19) L. Graf, Metallwirtschaft, **11**, S. 77 1932; **12**, S. 585 u. 602. 1933.
 20) A. E. van Arkel u. J. Basart, Ztschr. f. Kristallogr. **68**, S. 475. 1928.
 21) L. Vegard u. A. Kloster, Ztschr. f. Kristallogr. **89**, S. 560. 1934.
 22) M. Oshima u. G. Sachs, Ztschr. f. Phys. **63**, S. 210. 1930.
 23) G. Sachs u. J. Weerts, Ztschr. f. Phys. **67**, S. 507. 1931.
 24) E. Schuch, Metallwirtschaft **12**, S. 145. 1933.
 25) U. Dehlinger u. L. Graf, Ztschr. f. Phys. **65**, S. 359. 1930.
 26) O. Eisenhut u. E. Kaupp, Ztschr. f. Elektrochem. **37**, S. 466. 1931.
 27) H. J. Seemann, Ztschr. f. Phys. **95**, S. 97. 1935.
 28) V. Pospíšil, Ann. d. Phys. [5] **18**, S. 497. 1933.
 29) N. W. Ageew u. D. N. Skoylet, Ann. d. Phys. [5] **23**, S. 90. 1935.
 30) G. Borelius, Ann. d. Phys. [5] **20**, S. 57 u. 650. 1934; **21**, S. 489. 1935.
 31) W. L. Bragg u. J. Williams, Proc. Roy. Soc. A. **145**, S. 699. 1934.
 32) G. Masing, Ztschr. f. Elektrochem. **37**, S. 414. 1931.
 33) E. Sedström, Diss. Lund 1924; Ann. d. Phys. **75**, S. 549. 1925.
 34) G. Phragmén, Tekn. Tidskrift **56**, S. 81. 1926; Fysisk Tidskrift **24**, S. 40. 1926.
 35) G. Sachs, a) Ergebn. d. techn. Röntgenkde., **2**. 1931; b) Trans. Amer. Inst. min. metallurg. Eng. Inst. Met. Div. S. 39. 1931; c) Ztschr. f. Metallkde. **24**, S. 241. 1931.
 36) U. Dehlinger, a) Ergebn. d. exakt. Naturwiss. **10**, S. 326. 1931; b) Ann. d. Phys. [5] **20**, S. 646. 1934; Ztschr. phys. Chem. B. **26**, S. 343. 1934; **28**, S. 112. 1935.
 37) E. Schmid, Ztschr. f. Metallkde. **27**, S. 49. 1935.
 38) L. Graf, Ztschr. f. Metallkde. **24**, S. 248. 1932.
 39) Handb. d. Metallphys. herausgegeben von G. Masing, Leipzig 1935.
 a) Bd. 1, Teil 1. Gitteraufbau metallischer Systeme von U. Dehlinger. b) Bd. 1, Teil 2. Physikalische Eigenschaften der Metalle von G. Borelius.
 40) G. Sachs, Praktische Metallkde. III. Berlin 1935.

Nach der Einsendung des Manuskripts erschienene Arbeiten:

41) a) W. L. Bragg u. E. J. Williams, Proc. Roy. Soc. A. **151**, S. 540. 1935. Vgl. auch H. A. Bethe, Ebenda. **150**, S. 552. 1935; b) E. J. Williams, Ebenda **152**, S. 231. 1935; c) W. L. Bragg, Journ. Inst. of Metals **56**, S. 275. 1935.
 42) a) C. Sykes, Proc. Roy. Soc. A. **148**, S. 422. 1935; b) C. Sykes u. H. Evans, Journ. Inst. of Metals **58**, S. 443. 1935.
 43) M. Le Blanc u. G. Wehner, Ann. d. Phys. [5] **23**, S. 570. 1935.
 44) A. Schulze, Ztschr. f. Metallkde. **27**, S. 251. 1935.

Stockholm, Tekniska Högskolans fysiska institut, Oktober 1935.

(Eingegangen 14. Oktober 1935)

Die elektrische Leitfähigkeit der Alkalimetallflammen¹⁾

Von Willy Kisselmann und A. Becker

(Mit 13 Figuren)

Wie von A. Becker²⁾ in seiner kritischen Zusammenstellung aller Erfahrung über die elektrischen Eigenschaften der Flamme gezeigt worden ist, ist die Kenntnis der die Leitfähigkeit der Alkalimetallflammen betreffenden quantitativen Zusammenhänge als noch wenig befriedigend zu bezeichnen. Es liegt dies daran, daß einerseits die Herstellung wohldefinierter Verhältnisse in Flammen lange Zeit nicht geringen technischen Schwierigkeiten begegnete und daß andererseits die Vorstellungen, welche den meisten Versuchen zugrunde lagen, den tatsächlichen Vorgängen nur wenig entsprachen. Erst nachdem durch die neueren Arbeiten insbesondere von Zachmann³⁾ und Vogt⁴⁾ die Methoden der Flammenuntersuchung weitgehend kritisch verfolgt und verfeinert und die Bedingungen für unverfälschte Messungen aufgezeigt worden sind, ist der Weg für ein tieferes Eindringen in die quantitativen Beziehungen der thermischen Elektronenbefreiung in Flammen geebnet worden.

Erste einwandfreie Messungen an einigen Alkaliflammen hat auf diesem Wege Zachmann mit kalten Elektroden ausgeführt, die zunächst als unerlässlich erschienen, um die reine, von Elektrodeneinflüssen ungestörte Volumwirkung der Flamme zu erhalten. Hierauf hat Vogt den Nachweis erbracht, daß die gesuchte Volumwirkung auch durch glühende Elektroden nicht gefälscht wird, solange an denselben ein Potentialgefälle besteht, wie es im allgemeinen stets der Fall ist. Die erkennbare Elektrodewirkung ist nur eine Feldverteilungsbeeinflussung, nicht aber eine Beeinflussung der für die Leitfähigkeit maßgebenden Elektronenzahl in der Flamme. An Stelle kalter Elektroden können daher auch heiße Elektroden benutzt werden, was den Vorteil besitzt, daß ein geringerer Eingriff in die Flamme durch die Meßanordnung erfolgt und daß schon mit niedrigeren Elektrodenspannungen günstige, genauer Messung zugängliche Feldstärken erzielbar sind. Zwar sind Leitfähigkeitsmessungen mit

1) Dissertation der Naturwissenschaftlich-Mathematischen Fakultät der Universität Heidelberg.

2) A. Becker, Handb. der Experim. physik 13. 1. Teil. S. 195 u. f. 1929.

3) E. Zachmann, Ann. d. Phys. 74. S. 461. 1924. .

4) K. Vogt, Ann. d. Phys. 12. S. 433. 1932.

glühenden Elektroden auch schon früher durchgeführt worden¹⁾, bevor die Berechtigung hierzu erwiesen war. Die Meßergebnisse sind jedoch nicht als einwandfrei zu bezeichnen, da namentlich die unerlässlichen Feldmessungen ursprünglich überhaupt nicht vorgenommen und später nicht mit den von Zachmann entwickelten Vorsichtsmaßregeln ausgeführt worden sind.

Es ist die Aufgabe der gegenwärtigen Untersuchung, mit Benutzung aller neuen Erfahrung die vorhandenen Lücken unserer Kenntnis der Flammenleitung zu beseitigen und ein von jeglichem Einwand freies, möglichst vollständiges Beobachtungsmaterial zu liefern, das dem Versuch der theoretischen Beherrschung des Erscheinungsgebietes die notwendige gesicherte Grundlage liefert. Die mit glühenden Elektroden durchgeföhrten Messungen erstrecken sich auf alle Alkalimetalle, auf den Zusammenhang der Leitfähigkeit mit der Konzentration und dem Atomgewicht des Metalls und auf den Einfluß der Flammentemperatur. Besonderer Wert ist auf strenge Definiertheit, weitestgehende Konstanz und Reproduzierbarkeit der Versuchsbedingungen gelegt.

1. Die Flammenerzeugung

Da eine eindeutige Untersuchung ein durch Homogenität der physikalischen und chemischen Eigenschaften ausgezeichnetes Flammen-

volum voraussetzt, wird die in dieser Hinsicht besonders geeignete Flamme des Rostbrenners benutzt. Fig. 1 zeigt den verwendeten Brenner im Zusammenbau mit dem zur Salzbeschickung der Flamme erforderlichen Zerstäuber. Sein kreisförmiger Querschnitt hat 2,2 cm Durchmesser, 3,6 cm² Gesamtfläche und 2,0 cm² freie Fläche.

Die Gesamtanordnung zeigt Fig. 2. Sie ist wesentlich dadurch ausgezeichnet, daß der Zustrom aller dem Brenner zugeführten Gase nach den bewährten Verfahren von Zachmann und Vogt durch geeignete Ventile exakt reguliert, mit Hilfe von empfindlichen Manometern konstant gehalten und durch getrennte

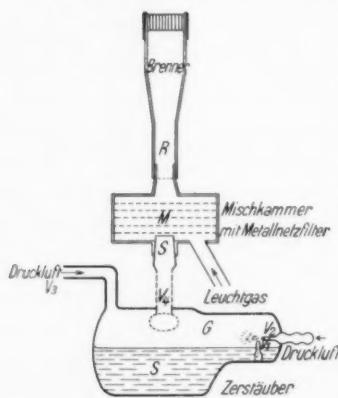


Fig. 1. Brenner
und Zerstäuberanordnung

Rotameter gemessen wird. Das städtische Leuchtwasserstoff wird einem Vorratskessel G entnommen, in dem es bis auf 10 Atm. verdichtet ist. Seine Zusammensetzung ist in Volumenanteilen: 51,7% Wasserstoff, 18,9% Methan, 2,8% Äthylen und

1) Vgl. bei A. Becker, a. a. O.

schwerere Kohlenwasserstoffe, 14,4% Kohlenoxyd, 8,0% Stickstoff, 3,2% Kohlensäure und 1,0% Sauerstoff. Die erforderliche Luft wird der Druckanlage des Instituts entnommen und mittels Wasserventile und eingeschalteter Pufferkessel so auf konstanten Druck gebracht, wie dies schon von Vogt beschrieben worden ist. Während ein Teil derselben den Zerstäuber betätigkt, wird der andere Teil über die Zerstäuberflüssigkeit hinweg direkt dem Brenner zugeführt. Zur Temperaturregulation der Flamme dient Stickstoff, der einer Bombe entnommen und in dem mit Drahtnetzen versehenen Mischraum F mit dem Leuchtgas vermischt wird. Zur Sicherung gegen ein Zurückschlagen der Flamme ist auch der Brenner auf ein Metallnetzfilter aufgesetzt. Die Verbrennungsgase werden durch einen Abzug mit Hilfe eines Ventilators aus dem Beobachtungsraum entfernt.

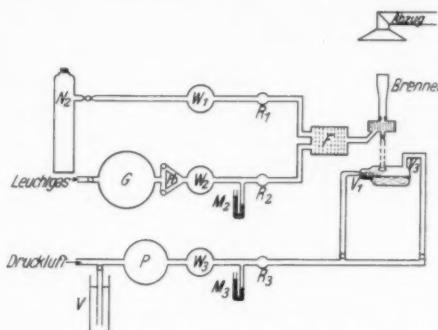


Fig. 2. Schematische Übersicht über die gesamte Versuchsanordnung.

W_1, W_2, W_3 Windkessel mit Wattefilter; R_1, R_2, R_3 Rotameter; M_1 Lichtzeigeromanometer; M_2 Wassermanometer; H Regulierhahnanordnung; G Gasvorratskessel; P Pufferkessel; F Mischkessel mit Metallnetzfilter

2. Die Eigenschaften der benutzten Flammen

Die Untersuchung erstreckt sich im wesentlichen auf 10 durch die Gasbeschickung, Geschwindigkeit und Temperatur streng definierte und jederzeit reproduzierbare Flammen, von denen ein Teil auch schon in einer vorausgehenden Untersuchung von Becker u. Vogt¹⁾ verwandt worden ist.

a) Die Gasbeschickung

Die der Flamme zugeführte Luftmenge wird in allen Fällen konstant gehalten. Sie beträgt 698 oder rund 700 Liter/Stunde. Zur Temperaturveränderung wird nur die Leuchtgas- und die Stickstoffmenge variiert. Die gewählten Werte finden sich in der 2. und 3. Kolonne der nachfolgenden Tab. 1. Die Gasmischung ist stets so hergestellt, daß die Verbrennungszone der blauen Innenkegel der Flamme sich kaum merklich über die Brenneröffnung erhebt, damit die Flamme steif und völlig ruhig brennt. Sie besteht dann in der Hauptsache aus dem in sich sehr homogenen *inneren Flammenmantel*, in dem die Messungen erfolgen.

1) A. Becker u. K. Vogt, Ztschr. für Physik 75, S. 808. 1932.

b) Der Flammenquerschnitt

Zur Festsetzung der Metallkonzentration der Flammen muß ihr Querschnitt bekannt sein. Zu seiner Messung dienen zwei Sonden aus 0,1 mm dicken Platindrähtchen, die mittels mehrerer Mikrometer-schrauben gegeneinander und gegen die Flamme genau verschiebbar sind. Durch sie wird derjenige Flammenbereich abgetastet, der ein gerade noch merkbares Glühen des Platin ermöglicht. Durch ein der natriumhaltigen Flamme genähertes kleines nicht-leuchtendes Hilfsflämmchen läßt sich bei der großen Empfindlichkeit der Na-Flammenreaktion leicht feststellen, daß der metallhaltige Flammenquerschnitt scharf begrenzt ist und mit den Drahtsondenangaben innerhalb der Meßgenauigkeit übereinstimmt. In Betracht kommen naturgemäß die Abmessungen an derjenigen Stelle und bei derjenigen Gesamtanordnung, auf die sich auch die elektrischen Leitfähigkeitsmessungen beziehen. Der maßgebende Querschnitt liegt 2 cm über der Brenneröffnung, genau in der Mitte zwischen dieser und der in 4 cm Höhe befindlichen Meßelektrode (vgl. 4). Es zeigt sich, daß die Flammenbreite innerhalb dieser Strecke von 4 cm nach oben hin um durchschnittlich 5% abnimmt und daß ihr Mittelwert gut mit den Daten der eigentlichen Meßstelle übereinstimmt. Diese Daten sind in der 4. Kolonne der Tab. 1 verzeichnet.

c) Die Flammengeschwindigkeit

Ebenso wie der Querschnitt muß auch die Geschwindigkeit der Flamme zur Bestimmung der Metallkonzentration bekannt sein. Sie ist mit großer Genauigkeit mit Hilfe der Methode der *Punktebeobachtung*¹⁾ meßbar. Ihr Wert ist bis auf etwa 5 mm Abstand von der Achse sehr befriedigend konstant und fällt nach außen hin erheblich ab. Da für die elektrische Messung nur die unmittelbare Umgebung der Achse in Betracht kommt (vgl. 4), so genügt es, die Geschwindigkeit in der Achse an dem für die elektrische Messung ausgewählten Flammenort zu kennen. Die entsprechenden Werte enthält die 5. Kolonne der Tab. 1. Wenn diese Werte nicht ganz mit denjenigen zusammenfallen, welche für Flammen gleicher Gasbeschickung in einer früheren Untersuchung¹⁾ angegeben worden sind, so erklärt sich dies damit, daß die letzteren der freien Flamme zugehören, während unsere Werte sich auf die mit der Elektrodenanordnung versehene Flamme beziehen.

d) Die Flammentemperatur

Die sicherste Methode der Temperaturbestimmung an der Meßstelle ist die optische. Die benutzte Versuchsweise ist diese: Der

1) A. Becker u. K. Vogt, Ztschr. f. Physik 75. S. 804. 1932.

Glühfaden einer an den schwarzen Körper angeschlossenen Wolframlampe wird mit einer Linse auf die Meßstelle scharf abgebildet und seine Strahlung zusammen mit der durch Na-Beschickung hervorgerufenen Strahlung dieser Flammenstelle im Spektralapparat beobachtet. Die so ermittelbare Umkehrtemperatur ist die gesuchte FlammenTemperatur. Um ihren Wert während aller Beobachtungen kontrollieren zu können, werden fortlaufend thermoelektrische Temperaturmessungen ausgeführt, deren naturgemäß niedrigere Ergebnisse durch eine Voreichung an die optischen Messungen angeschlossen werden können. Da die Temperatur ein besonders empfindlicher Hinweis auf die Eigenschaften der Flamme ist, so kann deren Konstanz durch die ständige Temperaturmessung mit großer Genauigkeit überwacht werden. Die für unsere Flammen charakteristischen Werte finden sich in der letzten Kolonne der Tab. 1.

Tabelle 1
Die Flammenkonstanten. Luft 698 Liter/Stunde

Bezeichnung	Gasbeschickung		Querschnitt cm ²	Geschwindigkeit cm/sec.	Temperatur abs. in °
	Leuchtgas Liter/Stunde	Stickstoff			
0*	93	203	3,70	208	1257
0	108	203	3,84	270	1389
1	115	112	3,90	293	1455
2	122	112	3,90	332	1518
3	130	112	3,94	339	1566
4	137	112	3,98	357	1612
5	144	112	4,08	376	1650
8	158	112	4,23	390	1725
9	216	112	4,49	403	1803
10	259	—	5,27	429	1941

3. Die Metallkonzentration der Flamme

Zur Einführung des zu untersuchenden Metalls in die Flamme dient der in Fig. 1 gezeigte Zerstäuber, der auch in früheren Untersuchungen schon zur Verwendung gekommen ist. Derselbe wird zu Beginn einer Meßreihe stets mit der gleichen Menge — je 100 cm³ — der in Betracht kommenden Salzlösung beschickt, so daß die zerstäubte Menge in allen Fällen durch die definierte Gasbeschickung der Anordnung bestimmt ist. Um zu verhindern, daß größere Tröpfchen, die vom Luftstrom nicht bis zum Brenner geführt werden könnten, den Zerstäuber verlassen, ist die (gestrichelt gezeichnete) Röhre v_4 geeignet gebogen, so daß diese Tröpfchen an der Wand festgehalten werden. Immerhin ist aber zu beachten, daß die tatsächlich in die Flamme gelangende Salzmenge zwar der Lösungskonzentration im Zerstäuber und seinem Gewichtsverlust proportional

sein wird, daß indes der Proportionalitätsfaktor noch davon beeinflußt sein wird, daß ein gewisser Teil der Stäubchen in der Mischkammer M und dem Brennerrohr R hängen bleiben und daß Flüssigkeit (ohne Salz) auch infolge von Verdampfung fortgeführt wird. Auch kann dieser Faktor noch von der jeweiligen Gasbeschickung der Flamme abhängen. Um diese Verhältnisse quantitativ festzulegen, müssen die tatsächlich in die Flamme gelangenden Salzmengen durch Titration der in den Zuleitungen und im Zerstäuber selbst nach längerer Zerstäubungszeit zurückbleibenden Menge bestimmt werden. Solche Bestimmungen werden systematisch mit jeweils 0,01 normal-NaCl-Lösungen bei allen benutzten Flammentemperaturen und dann noch bei festgehaltener Temperatur (1941°) mit NaCl-Lösungen verschiedener Konzentration durchgeführt. Dabei zeigt sich, daß die in den Zuleitungen festgehaltenen Salzspuren im Höchstfall 0,46% der zerstäubten Gesamtmenge betragen und daß auch der Verdampfungs einfluß nicht sehr erheblich ist, offenbar weil die Druckluft immer von vornherein gut gesättigt ist. Man erhält auf diesem Wege diejenigen nicht wesentlich von der Einheit verschiedenen Faktoren g , mit denen der jeweilige beobachtbare Gewichtsverlust des Zerstäubers multipliziert werden muß, um die tatsächlich in die Flamme eintretende Lösungsmenge zu finden. Diese Faktoren sind praktisch unabhängig von der Natur des benutzten Salzes.

Nun handelt es sich noch darum, aus der Konzentration der zerstäubten Lösung (k gr Mol/Liter) die Metallkonzentration in der Flamme (m gr Mol/cm³) zu ermitteln. Wir können zunächst $m = \mathfrak{G} \cdot k$ setzen, wo \mathfrak{G} ein von den jeweiligen Eigenschaften der Flamme abhängiger Proportionalitätsfaktor ist.

Da der Querschnitt der Brenneröffnung in eine Reihe gleicher Kanäle unterteilt ist, über denen die blauen Konusse alle gleiche Dimensionen besitzen, so dürfen wir annehmen, daß durch die Flächeneinheit jedes Teilquerschnitts zum mindesten in der Nähe der Flammenachse in der Zeiteinheit die gleiche Metallmenge hindurchgeführt wird. Dann ist in der unmittelbaren Nachbarschaft der Achse für die gewählte Meßstelle

$$\mathfrak{G} = g \cdot \frac{S}{q \cdot v} \frac{\text{Liter}}{\text{cm}^3},$$

wenn

S die in der Zeiteinheit zerstäubte Menge der Salzlösung in Liter/sec,

q der gesamte Flammenquerschnitt in cm² (Tab. 1),

v die Flammengeschwindigkeit in cm/sec (Tab. 1) sind.

Da immer nur sehr verdünnte Lösungen zur Verwendung kommen, kann S mit genügender Annäherung dem auf die Zeiteinheit berechneten Gewichtsverlust des Zerstäubers gleich gesetzt werden.

Die Tab. 2 gibt für alle benutzten Flammen die Werte von $g \cdot S$, diejenigen von \mathfrak{G} und schließlich diejenigen von m in Metall-Atomzahlen im Kubikzentimeter für eine 0,01 Normallösung (0,01 n). Diese Angaben gelten in gleicher Weise für alle untersuchten Alkalimetalle. Man erkennt aus obigem, daß die Zahlenwerte von m in gr Mol/Liter für $k = 1$ mit denjenigen von \mathfrak{G} übereinstimmen und daß aus ihnen die Werte in Atomzahlen mit Hilfe der Loschmidtischen Zahl zu erhalten sind.

Tabelle 2

Flamme	Eingestüpte Lösungsmenge $g \cdot S$ Liter/sec	\mathfrak{G} Liter/cm ³	m Atomzahl/cm ³ für $k = 0,01$
0*	$0,735 \cdot 10^{-6}$	$9,53 \cdot 10^{-10}$	$5,78 \cdot 10^{12}$
0	0,748	7,22	4,37
1	0,758	6,63	4,02
2	0,770	5,94	3,60
3	0,786	5,88	3,56
4	0,803	5,65	3,43
5	0,821	5,35	3,24
8	0,854	5,18	3,14
9	0,885	4,90	2,97
10	0,942	4,17	2,53

Man kann aus diesen Angaben m für jeden beliebigen Wert k der Lösungskonzentration ohne weiteres berechnen.

4. Die elektrische Meßanordnung und Meßweise

Um zu verhindern, daß der Brenner einen Fremdkörper in der Anordnung darstellt, wird er isoliert aufgestellt und seine Mündungsfläche zur einen Elektrode gemacht. Ihr steht horizontal in der Flammenachse die zweite Elektrode in dem festen Abstand von 4 cm gegenüber. Sie besteht aus einem runden 0,03 mm dicken Platingscheibchen von $0,15 \text{ cm}^2$ Fläche, das mit einer Schutzringelektrode aus dünnem Platindraht umgeben ist, die sich über die ganze Flammenbreite erstreckt. Beide Teile sind, voneinander isoliert, mittels geeigneter Haltedrähte an einem Flintglashalter befestigt der durch eine Schlittenführung in eine genau definierte Stellung gebracht werden kann. Mit Hilfe eines Potentiometers und einer Wippe können beliebige durch ein Präzisionsvoltmeter gemessene kleine Spannungsdifferenzen (von der Größe weniger Volt) beider Vorzeichen an die Elektroden angelegt werden; außerdem ermöglicht

eine weitere Wippe die elektrische Isolation beider Elektroden, um Feldfreiheit in der Flamme hervorzurufen.

Zur *Strommessung* wird die obere Innenelektrode über ein Galvanometer zur Erde geleitet, während der Schutzring über einen Widerstand geerdet ist.

Zur *Feldmessung* dient eine Doppelsonde aus zwei in 4 mm gegenseitigem Abstand übereinander stehenden Platindrähtchen von je 0,1 mm Dicke und 5 mm Länge, die an das Ende je eines 0,5 mm starken Platinhaltdrahtes angeschweißt sind. Ihre Einführung in die Flamme erfolgt etwa in der Mitte zwischen beiden Elektroden, wo das Feld, wie erforderlich, ein auf ein größeres Gebiet ausgedehntes Minimum hat (vgl. 5). Sie sind zur Messung ihrer in der Flamme auftretenden Spannungsdifferenz mit einem isolierten Binantelektrometer hoher Empfindlichkeit verbunden. Diese ganze Meßanordnung ist bis nahe zur Einführungsstelle der Sonden in die Flamme elektrostatisch geschützt.

5. Der Spannungsverlauf in der Flamme

Da die zur Leitfähigkeitsbestimmung erforderliche Feldmessung, wie oben erwähnt, am Ort des Feldminimums, wo die Flamme elektrisch neutral ist, durchgeführt werden muß, muß auch der Spannungsverlauf zwischen den Elektroden in seinen wesentlichen Zügen bekannt sein. Man benutzt hierzu eine Einfachsonde, die derart mit dem Binantelektrometer verbunden wird, daß dessen Angaben ein Maß für die Spannungsdifferenz zwischen dem jeweiligen Sondenort und der einen (in unsrem Fall der oberen) Elektrode sind. Die Sonde kann dabei mit Hilfe einer Schlittenführung zwischen beiden Elektroden in der Flammenachse beliebig meßbar verschoben werden.

Über die allgemeinen Verhältnisse der Spannungsverteilung in der Flamme findet sich in A. Beckers¹⁾ Monographie eine klare Zusammenfassung der bisherigen gesicherten Kenntnis. Dieselbe möge durch einige auszugsweise Angaben aus den Beobachtungen an unsren Flammen ergänzt werden. Fig. 3 zeigt ein typisches Bild des Spannungsverlaufs für die beiden verschiedenen heißen Flammen 2 und 10 bei einer festgehaltenen Elektrodenspannung von 2,50 Volt. Die Kurven bestehen stets aus 3 charakteristischen Teilen, dem Anoden- und dem Kathodenfall und aus einem linearen Verbindungsstück, welches das Gebiet des homogenen kleinsten Feldes anzeigt, das für die Leitfähigkeitsbestimmung in Betracht kommt. Dieses Gebiet erstreckt sich in allen Fällen bei unsren

1) A. Becker, a. a. O. III. § 3.

benutzten Flammen soweit, daß es durchweg einwandfrei ist, wenn die Feldmessung mit Doppelsonde, wie dies stets bei den Versuchen geschieht, in 2 cm Abstand vom Brenner vorgenommen wird.

Der Vergleich der die reine Flamme betreffenden beiden Kurven *a* und *b* miteinander läßt die erhebliche Verschiedenheit des Spannungsverlaufs erkennen, wenn der Brenner einmal zur Kathode, das andere Mal zur Anode gemacht wird. Da die Verbrennungszone der blauen Konusse, wie bekannt, eine ergiebige Elektronenquelle ist, tritt nur ein geringer Kathodenfall am negativen Brenner auf, und das Feld im

Flammeninneren nimmt relativ hohe Werte an. Erheblich größer wird der Kathodenfall, wenn die obere (Platin-)Elektrode zur Kathode gemacht wird, und das Flammenfeld bleibt dann relativ klein. Dem entspricht die große Verschiedenheit der Stromstärken in beiden Fällen¹⁾, aus der man früher irrtümlicherweise auf eine „unipolare“ Stromleitung glaubte schließen zu müssen.

Bei wachsendem Metallgehalt und mit wachsender Temperatur der Flamme ist mit einer Veränderung der Größe sowohl der Volum- wie der Elektroden- (insbesondere Kathoden-) Wirkung zu rechnen. Sofern die Trägerzahl beider Vorzeichen im Flammenvolum zunimmt, ist eine vermehrte Anhäufung der wandernden Träger an den Elektroden und damit eine Steigerung sowohl des Anoden- als des Kathodenfalls und eine entsprechende Verringerung des Flammenfeldes (Steilheit des linearen Spannungsverlaufs) zu erwarten. Sofern

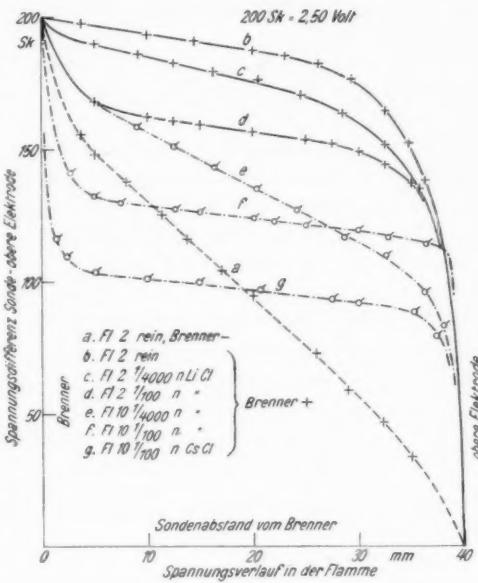


Fig. 3

1) Vgl. z. B. K. Vogt, a. a. O. S. 447.

andererseits die Elektronen-Emissivität der Kathode infolge stärkerer Bespülung mit Alkalimetalldampf oder infolge gesteigerter Temperatur wächst, ist eine Abnahme des Kathodenfalls und Hineinrücken des Spannungsgefälles in die Flamme gegen die Anode hin zu erwarten. Da beide Erscheinungen, wie man sieht, im Resultat einander teilweise entgegenwirken, so kann die Form des Endergebnisses je nach dem Überwiegen des einen oder andren Summanden eine verschiedene sein¹⁾.

Betrachten wir die in Fig. 3 gegebenen Beispiele, so erkennt man folgendes: Die Kurven *b*, *c* und *d* zeigen mit wachsendem Metallgehalt eine geringe Abnahme des Kathodenfalls, während ein wesentliches Anwachsen des Gefälles im Flammenvolum durch ein Ansteigen des Anodenfalls verhindert wird, der von vermehrter Anlagerung der überwiegend im Volum gebildeten negativen Elektrizitätsträger herrührt. Der Vergleich der Kurven *c* mit *e* und *d* mit *f* zeigt Verringerung des Kathodenfalls mit wachsender Temperatur (auch der Kathode). Ihr Einfluß ist aber größer bei geringer Metallmenge als bei großer, weil im letzteren Fall eine stärkere Volumwirkung hinzutritt. Auch im Falle *g* wird infolge besonders hoher Volumwirkung im wesentlichen eine Vermehrung des Anodenfalls ohne Steigerung des Flammenfeldes erzielt.

Von besonderer Bedeutung ist die Feststellung, daß in allen von uns untersuchten Fällen ein Elektrodengefälle vorhanden ist und daß daher eine Beeinflussung der *Leitfähigkeit* durch die Vorgänge an den Elektroden nach den Untersuchungen von Vogt²⁾ nicht stattfindet.

6. Die Strom-Feld-Messungen

Bezüglich der methodischen Durchführung der Strom-Feld-Messungen kann im einzelnen auf die entsprechenden grundlegenden Untersuchungen von Zachmann und Vogt hingewiesen werden. Das von uns eingehaltene Verfahren ist dieses: durch Anlegen verschiedener Elektrodenspannungen beider Vorzeichen werden verschieden starke Ströme in beiden Richtungen erzielt, die nach Subtraktion des bei voneinander isolierten Elektroden erhaltenen „Eigenstroms“ als Ordinaten einer Kurve aufgetragen werden, deren Abszissenwerte die das Feld anzeigen Elektrometerausschläge sind. Diese Kurve schneidet die Abszissenachse in einem Punkt, der dem Feld Null entspricht und also den von der „Eigenspannungs-

1) Von Einfluß hierauf ist auch die absolute Höhe der Elektrodenspannung, worauf wir hier nicht näher eingehen.

2) K. Vogt, a. a. O.

differenz“ der Sonden befreiten wahren Nullpunkt der Strom-Feldkurve darstellt. Dieser wird zum Anfangspunkt des Koordinatensystems gewählt, in dem die „korrigierten“ Strom-Feldwerte liegen.

Die Aufgabe der Leitfähigkeitsbestimmung verlangt die messende Verfolgung dieser Zusammenhänge bei allen der Beobachtung unterworfenen Flammen, die in Tab. 1 angeführt sind. Dieselben werden als reine Flammen, in die zwecks Festhaltung der äußeren Versuchs-

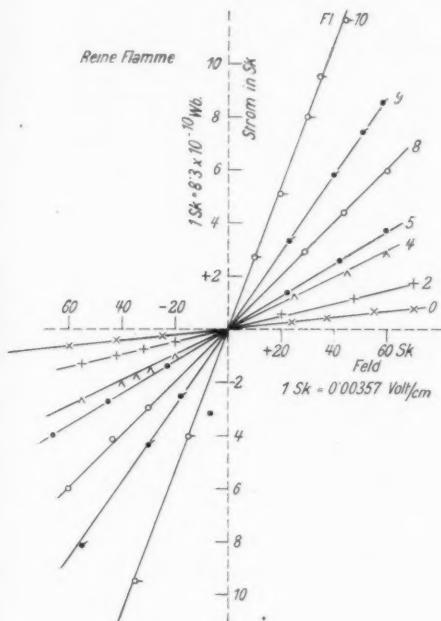


Fig. 4. Strom-Feld-Kurven für die metallfreie Flamme

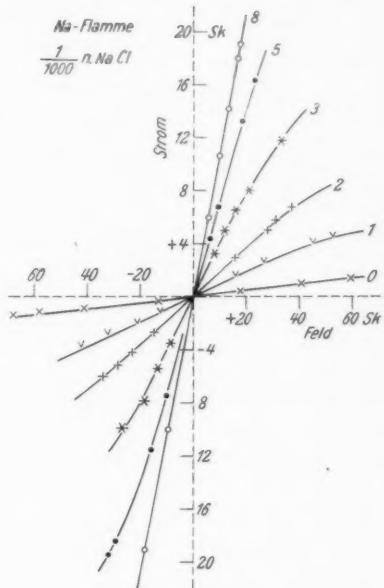


Fig. 5. Strom-Feld-Kurven in $1/1000$ n-NaCl-Flammen

bedingungen destillierten Wasser eingestäubt wird, und als Alkalisalzflammen verschiedener Konzentration untersucht. Die benutzten Salze sind durchweg die Chloride der Alkalimetalle¹⁾, die in Lösungskonzentrationen zwischen $1/100000$ und $1/100$ n in den Zerstäuber eingefüllt werden. Da es sich im ganzen um etwa 260 verschiedene Flammen handelt, auf die sich die Messungen beziehen, so können deren unmittelbare Ergebnisse nur sehr auszugsweise hier wiedergegeben werden.

1) Mit größtmöglichem Reinheitsgrad von E. Merck bezogen.

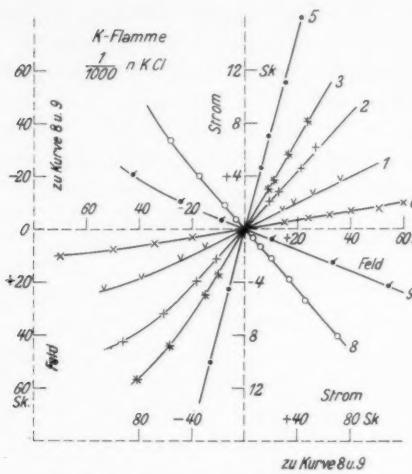


Fig. 6. Strom-Feld-Kurven
in $1/1000$ n-KCl-Flammen

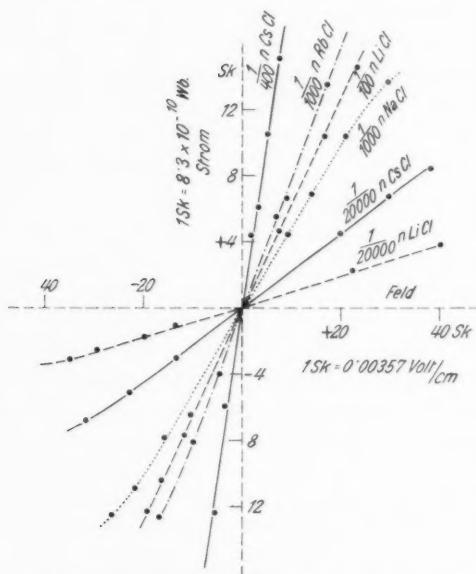


Fig. 7. Strom-Feld-Kurven bei verschiedenen
Metallen und Konzentrationen in der Flamme 4

Fig. 4 zeigt die Verhältnisse in *reinen* Flammen. Die Stromstärke ist hier innerhalb des eingeschalteten Feldbereichs von einigen Zehnteln Volt/cm dem Feld streng proportional; es gilt hier also das Ohmsche Gesetz. Besonderswert ist die erheblich zunehmende Steilheit der Geraden mit wachsender Flammtemperatur. Aus dem hier ebenso wie bei den späteren Kurven sich zeigenden guten Anschluß der eingetragenen Meßpunkte an die Geraden wird auch die sehr befriedigende Genauigkeit der Messungen, die vor allem die Folge sehr guter Konstanz der Flammeneigenschaften während jeder Versuchsreihe ist, ersichtlich.

Fig. 5 betrifft die mit $1/1000$ n-NaCl beschickten *Salzflammen*. Die Linearität des Strom-Feld-Zusammenhangs ist auch hier in der Umgebung des Nullpunkts erhalten. Die Steilheit der Geraden ist aber gegenüber den reinen Flammen erheblich gewachsen.

Ähnliche Verhältnisse zeigt Fig. 6, die den mit $1/1000\text{n-KCl}$ beschickten Salzflammen zugehört. Die Beobachtungen sind hier in zwei verschiedenen, um 90° gegeneinander versetzten Maßstäben eingetragen, um auch die für die heißesten Flammen geltenden Werte deutlich hervortreten zu lassen.

Zur Veranschaulichung des Einflusses der Natur des Metalls und der Konzentration desselben auf die Steilheit der Geraden seien noch einige ausgewählte Messungen bei konstant gehaltener Temperatur in Fig. 7 verzeichnet. Die wachsende Steilheit mit zunehmender Konzentration und mit zunehmendem Atomgewicht des Alkalimetalls ist hier deutlich zu erkennen.

7. Die Leitfähigkeit

Der Absolutwert der spezifischen Leitfähigkeit, deren Kenntnis das Ziel unserer Untersuchung ist, ist der reziproke Widerstand eines Kubikzentimeters der Flamme, gemessen durch den Quotienten aus elektrischer Stromdichte und Feldstärke, d. i. durch die mit einem die Größe der Meßelektrode berücksichtigenden Faktor multiplizierte Steilheit der im vorigen Abschnitt betrachteten Strom-Feld-Kurven. In den folgenden Tabellen verzeichnen wir die Ergebnisse aller in solcher Weise ausgewerteten Strom-Feld-Messungen.

a) Leitfähigkeit und Temperatur der reinen Flamme

Die für die verschiedenen Temperaturen sich ergebende *Leitfähigkeit der metallfreien Flamme* ist in Tab. 3 verzeichnet.

Tabelle 3
Temperaturabhängigkeit der spezifischen Leitfähigkeit
der metallfreien Flamme

Flamme	Temperatur in $^\circ$ abs.	Leitfähigkeit $1/\Omega \cdot \text{cm}$
0*	1257	$0,06 \cdot 10^{-7}$
0	1389	0,14
1	1455	0,23
2	1518	0,35
3	1566	0,52
4	1612	0,71
5	1650	0,91
8	1725	1,49
9	1803	2,20
10	1941	4,09

Der für das verhältnismäßig große Temperaturintervall von rund 700° hier angezeigte erhebliche Gang der Leitfähigkeit wird durch Fig. 8 graphisch veranschaulicht. Zum Vergleich sind die

Werte eingetragen, die von Bennett¹⁾ in einer auf ein Temperaturbereich von 350° sich erstreckenden systematischen, wenn auch nicht völlig einwandfreien²⁾, Untersuchung erhalten worden sind. Man sieht, daß die Abweichungen derselben von unsren Messungen weder in der Absolutgröße noch im Temperaturgang erheblich sind. Es sind also auch geringere Verschiedenheiten in der Gaszusammensetzung offenbar nicht von sehr wesentlichem Einfluß. Wir halten

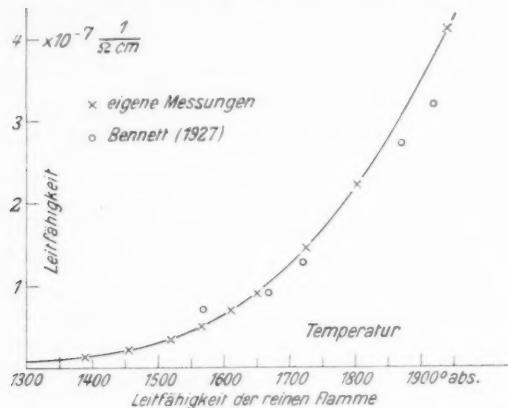


Fig. 8

allerdings die von uns gewählte Zumischung von Stickstoff zur Temperaturveränderung für weniger bedenklich hinsichtlich der Konstanz der chemischen Beschaffenheit der verschiedenen heißen Flammen als die von Bennett gewählte und in abweichender Weise durchgeführte Kohlensäurezumischung. Es kann noch bemerkt werden, daß auch die Angaben von Zachmann für die reine Flamme — 5 bis $8 \cdot 10^{-7} \frac{1}{\Omega \text{cm}}$ bei 2000° abs. — sich unsren Werten anschließen, wenn auch ihre Sicherheit infolge der dort noch weniger gut erreichbar gewesenen Flammenkonstanz merklich unter derjenigen unsrer Messungen liegt.

Fassen wir die die Leitfähigkeit verursachende Elektronenbefreiung in der Flamme als einen thermischen Dissoziationsvorgang auf, dessen wohl rasch sich einstellender Gleichgewichtszustand der Beobachtung unterliegt, so kann man versuchen, aus dem festgestellten Temperaturgang der Leitfähigkeit auf die Dissoziationswärme, d. i. die Trägerbildungsspannung der in der reinen Flamme wirk-

1) E. A. J. Bennett, Phil. Mag. (7) 3. S. 138. 1927.

2) Vgl. A. Becker, Handb. d. Experim. Physik 13. 1. Teil, S. 219. 1929.

samen Atome bzw. Moleküle zu schließen. Für die Temperaturabhängigkeit der durch die Gleichgewichtspartialdrucke p_+ , p_- und p_m der positiven Träger, der Elektronen und der wirksamen Flammenmoleküle bestimmten Gleichgewichtskonstanten $K = \frac{p_+ \cdot p_-}{p_m}$ gilt die Gleichgewichtsgleichung

$$\log K = - \frac{V_0}{4,57 \cdot \Theta} + 2,5 \cdot \log \Theta - 6,5$$

in dekadischen Logarithmen, wenn V_0 die Trägerbildungsspannung (in cal/g Mol.) und Θ die absolute Temperatur ist. Da die Leitfähigkeit λ dem Elektronen-Partialdruck p_- proportional ist, und da auf $K = \frac{p_-^2}{p_m}$ gesetzt werden kann, weil $p_+ = p_-$ im neutralen Flammenanteil, so ergibt sich für die Ermittlung von V_0 die Beziehung

$$V_0 = 4,57 \cdot \frac{\Theta_1 \cdot \Theta_2}{\Theta_1 - \Theta_2} \cdot \left(2 \log \frac{\lambda_1}{\lambda_2} - 2,5 \cdot \log \frac{\Theta_1}{\Theta_2} \right).$$

Ihre Anwendung auf den Kurvenverlauf der Fig. 8 liefert für das ganze untersuchte Temperaturgebiet die einheitliche Trägerbildungsspannung von 2,50 Volt. Es ist dies ein außerordentlich niedriger Wert, der im Mittel offenbar solchen Atom- bzw. Molekülarten zugehören muß, deren Konzentration bei allen benutzten Flammen keine merkliche Änderung erfährt. Denn andernfalls würde sich die Variabilität dieser Anzahl noch besonders bemerkbar machen müssen. Im Hinblick auf die Erzeugungsweise unserer Flammen könnte man nur an Sauerstoff denken. Offenbar muß, auch mit Rücksicht auf den kleinen V_0 -Wert, dem Oxydationsvorgang eine besondere Rolle bei der Elektronenlieferung zugeschrieben werden.

b) Die Leitfähigkeit der Alkalimetallflammen

a) Zusammenstellung der Meßergebnisse

Wir geben im folgenden die Flammenkonzentration m durch die Anzahl der im Kubikzentimeter der Flamme befindlichen Metallatome an, wie sie sich aus der jeweiligen Lösungskonzentration mit Hilfe der Angaben der Tab. 2 berechnet.

β) Leitfähigkeit und Metallkonzentration

Als Ergebnis frühester, methodisch noch nicht einwandfreier Leitfähigkeitsmessungen an Alkalimetallflammen¹⁾ ist das „Quadrat-

1) S. Arrhenius, Ann. d. Phys. u. Chem. **42**, S. 38. 1891; A. Smithells, H. M. Dawson u. H. A. Wilson, Phil. Trans. A. **193**, S. 100. 1900. Die mangelnde Einwandfreiheit dieser Versuche ist nicht, wie man vor Vogts Nachweisen annehmen mußte, dadurch verursacht, daß glühende Elektroden benutzt worden sind, sondern im wesentlichen dadurch, daß keine zutreffenden Feldmessungen ausgeführt worden sind.

Tabelle 4

Konzentration m Atome/ccm	Leitfähigkeit $\frac{1}{\Omega \cdot \text{cm}} \cdot 10^7$				
	Li	Na	K	Rb	Cs
Flamme 0* 1257° abs.					
$5,78 \cdot 10^9$	—	—	—	0,12	0,15
$2,89 \cdot 10^{10}$	—	—	—	0,14	0,18
$1,44 \cdot 10^{11}$	—	—	—	0,18	0,20
$5,78 \cdot 10^{11}$	—	—	—	0,32	0,36
$1,44 \cdot 10^{12}$	—	—	—	0,54	0,57
$5,78 \cdot 10^{12}$	—	—	—	0,86	1,38
Flamme 0. 1389°					
$4,37 \cdot 10^9$	0,14	0,17	0,22	0,25	0,28
$2,19 \cdot 10^{10}$	0,19	0,20	0,26	0,28	0,29
$5,47 \cdot 10^{10}$	0,21	0,23	—	—	—
$1,09 \cdot 10^{11}$	—	—	0,33	0,37	0,42
$2,19 \cdot 10^{11}$	0,28	0,27	—	—	—
$4,37 \cdot 10^{11}$	0,29	0,28	0,50	0,59	0,65
$1,09 \cdot 10^{12}$	0,32	0,32	0,55	0,86	0,97
$4,37 \cdot 10^{12}$	0,37	0,39	0,58	1,60	1,66
Flamme 1. 1455°					
$4,02 \cdot 10^9$	0,24	0,37	0,60	—	—
$2,01 \cdot 10^{10}$	0,37	0,46	0,74	—	—
$2,01 \cdot 10^{11}$	—	0,78	—	—	—
$4,02 \cdot 10^{11}$	0,77	1,04	1,55	—	—
$1,00 \cdot 10^{12}$	1,13	1,41	1,81	—	—
$4,02 \cdot 10^{12}$	1,48	2,35	2,89	—	—
Flamme 2. 1518°					
$3,60 \cdot 10^9$	0,51	0,72	0,95	1,10	1,16
$1,80 \cdot 10^{10}$	0,88	1,22	1,21	1,38	1,60
$4,50 \cdot 10^{10}$	1,07	1,50	—	—	—
$9,00 \cdot 10^{10}$	—	—	1,83	2,21	2,76
$1,80 \cdot 10^{11}$	1,30	2,00	—	—	—
$3,60 \cdot 10^{11}$	1,70	2,80	3,33	3,66	6,18
$9,00 \cdot 10^{11}$	2,50	3,48	4,50	5,40	8,67
$3,60 \cdot 10^{12}$	3,45	5,14	6,60	10,16	16,08
Flamme 3. 1566°					
$3,56 \cdot 10^9$	0,84	0,90	1,28	—	—
$1,78 \cdot 10^{10}$	0,99	1,60	1,56	—	—
$4,46 \cdot 10^{10}$	1,30	1,97	—	—	—
$8,92 \cdot 10^{10}$	—	—	2,86	—	—
$1,78 \cdot 10^{11}$	2,00	2,89	—	—	—
$3,56 \cdot 10^{11}$	2,94	4,00	5,28	—	—
$8,92 \cdot 10^{11}$	4,09	6,01	7,95	—	—
$3,56 \cdot 10^{12}$	5,52	8,19	12,44	—	—

wurzelgesetz der Konzentration“ bekannt geworden, nach welchem die Leitfähigkeit proportional sei der Quadratwurzel aus der Metallkonzentration der Flamme. Für dieses Gesetz sprechen auch die späteren einwandfreien Untersuchungen, die mit gekühlten Elektroden

Tabelle 4 (Fortsetzung)

Konzentration m Atome/ccm	Leitfähigkeit $\frac{1}{\Omega \cdot \text{cm}} \cdot 10^7$				
	Li	Na	K	Rb	Cs
Flamme 4. 1612° abs.					
$3,43 \cdot 10^9$	0,98	0,99	—	1,85	2,04
$1,71 \cdot 10^{10}$	1,48	2,10	—	2,70	3,36
$4,28 \cdot 10^{10}$	1,93	2,81	—	—	—
$8,57 \cdot 10^{10}$	—	—	3,50	5,15	7,64
$1,71 \cdot 10^{11}$	3,40	5,03	—	—	—
$3,43 \cdot 10^{11}$	4,30	6,01	8,01	12,03	20,5
$8,57 \cdot 10^{11}$	6,27	9,60	13,2	20,7	30,7
$3,43 \cdot 10^{12}$	9,18	14,6	26,0	39,1	64,0
Flamme 5. 1650°					
$3,24 \cdot 10^9$	1,20	1,19	2,09	—	—
$1,62 \cdot 10^{10}$	1,78	2,65	2,65	—	—
$4,05 \cdot 10^{10}$	2,85	3,50	—	—	—
$8,10 \cdot 10^{10}$	—	—	5,13	—	—
$1,62 \cdot 10^{11}$	4,45	6,60	—	—	—
$3,24 \cdot 10^{11}$	6,23	9,18	11,6	—	—
$8,10 \cdot 10^{11}$	8,70	13,3	20,3	36,6	—
$3,24 \cdot 10^{12}$	12,6	21,8	37,2	—	—
Flamme 8. 1725°					
$3,14 \cdot 10^9$	1,58	1,78	3,19	4,47	5,43
$1,57 \cdot 10^{10}$	3,00	—	5,22	7,50	14,5
$7,84 \cdot 10^{10}$	—	—	12,03	19,1	46,4
$1,57 \cdot 10^{11}$	7,50	—	—	—	—
$3,14 \cdot 10^{11}$	9,71	15,8	26,2	44,0	98,5
$7,84 \cdot 10^{11}$	15,7	22,5	44,2	71,4	149,1
$3,14 \cdot 10^{12}$	22,8	33,5	89,6	139,3	300
Flamme 9. 1803°					
$2,97 \cdot 10^9$	2,88	—	7,95	9,71	12,5
$1,48 \cdot 10^{10}$	4,82	—	11,3	20,4	37,0
$3,71 \cdot 10^{10}$	7,15	—	—	—	—
$7,42 \cdot 10^{10}$	—	—	38,4	68,7	139,1
$1,48 \cdot 10^{11}$	12,1	—	—	—	—
$2,97 \cdot 10^{11}$	15,9	—	77,6	181,1	325
$7,42 \cdot 10^{11}$	22,0	—	144,7	286	502
$2,97 \cdot 10^{12}$	35,3	55,0	290	545	980
Flamme 10. 1941°					
$2,53 \cdot 10^9$	5,85	6,23	15,5	26,5	38,4
$1,26 \cdot 10^{10}$	9,98	14,4	37,4	45,3	86,1
$3,16 \cdot 10^{10}$	15,0	22,8	—	—	—
$6,32 \cdot 10^{10}$	—	—	140,3	182	424
$1,26 \cdot 10^{11}$	25,6	38,6	—	—	—
$2,53 \cdot 10^{11}$	32,6	45,0	370	532	1029
$6,32 \cdot 10^{11}$	43,1	63,5	601	844	1546
$2,53 \cdot 10^{12}$	61,9	115,6	1058	1687	3300

durchgeführt worden sind¹⁾, wenn es hier auch nur in beschränktem Ausmaß geprüft worden ist.

1) E. Zachmann, Ann. d. Phys. 74, S. 494. 1924.

Zum gleichen Ergebnis kommt sowohl die kinetische¹⁾ wie die thermodynamische²⁾ Betrachtung des Erscheinungsgebiets auf Grund der Annahme, daß es sich um rein thermische, durch einfache Stoßprozesse hervorgerufene Befreiung der Elektronen aus den freien Metallatomen der Flamme handele.

Schaltet man die Leitfähigkeit der reinen Flamme aus der Betrachtung aus, was in Näherung nur bei nicht zu kleinen Metallkonzentrationen durch einfache Subtraktion von der Gesamtleitfähigkeit geschehen kann, so ergibt sich nach den beiden Behandlungsweisen

$$\lambda = e \cdot w \cdot \varphi \cdot m \cdot \beta = e w \sqrt{\frac{c q}{\alpha} \cdot N \cdot \varphi m} = e w \cdot \sqrt{K \cdot N \cdot \varphi m}.$$

Es ist hier e und w Ladung und Wanderungsgeschwindigkeit der Elektronen, φ der Bruchteil der freien, nicht chemisch gebundenen Metallatome, β die Ladungszahl, d. i. das Verhältnis der Elektronendichte zur Konzentration des freien Metalls, K die Gleichgewichtskonstante, N die Zahl der Flammenmoleküle in der Volumeinheit, c , q und α je eine Konstante, bezüglich deren Bedeutung auf das vorhandene Schrifttum³⁾ verwiesen werden kann.

Zum Vergleich unserer Meßergebnisse mit diesen Aussagen verzeichnen wir in Figg. 9 und 10 die Leitfähigkeit in ihrer Abhängigkeit von der Quadratwurzel aus der Metallkonzentration m für eine Reihe von Flammen. Da die Ordinatenwerte die beobachtete Gesamtleitfähigkeit einschließlich derjenigen der reinen Flamme angeben, so gehen die Kurven nicht durch den Nullpunkt. Nach Ausschalten der Nullpunktsdifferenz ergibt sich im allgemeinen im Bereich der kleineren Konzentrationen eine sehr befriedigende Proportionalität von λ mit \sqrt{m} . Während dieselbe bei den höheren Atomgewichten nahezu bis zu den größten benutzten Konzentrationen erhalten bleibt, zeigen die Li- und Na-Flammen ein wesentlich verlangsamtes Anwachsen von λ nach größeren Konzentrationen hin. Da der Quadratwurzelzusammenhang sich nach unserer Erwartung auf die freien Metallatome beziehen soll, während wir hier unter m die Zahl aller ursprünglich im Salz gebundenen in die Flamme eingeführten Metallatome verstehen, so könnte man versucht sein, die beobachteten Abweichungen mit einer nach höheren Konzentrationen hin abnehmenden Spaltung des Salzes (Abnahme von φ) zu erklären. Es wäre in diesem Fall aber eine Verringerung der Abweichung mit

1) P. Lenard, Ann. d. Phys. 85. S. 734. 1928; Heid. Akad. A. 17. S. 15. 1914.

2) M. N. Saha, Ztschr. f. Phys. 6. S. 40. 1921.

3) z. B. A. Becker, Flammenbericht, S. 281.

wachsender Flammen-temperatur zu erwarten, wofür indes keine Anzeichen zu erkennen sind¹⁾. Auch spricht gegen eine solche Deutung die Tatsache, daß es sich in allen Fällen um relativ geringe Konzentrationen handelt (vgl. auch γ).

Da die Abweichungen vornehmlich bei den relativ wenig stark leitenden Li- und Na-Flammen auftreten, könnte man die Ursache auch in der zu-

nächst nicht exakten Berücksichtigung der „Eigenleitfähigkeit“ der Flammen vermuten. Die Beachtung dieses Einwandes²⁾ hat für die Gesamtleitfähigkeit zu der veränderten Beziehung

$$k = \frac{x^2 - 1}{x} (b + a x)$$

geföhrt, in welcher a und b Konstanten sind und $x = \frac{\lambda}{\lambda_0}$ das Verhältnis der Leitfähigkeiten der metallhaltigen und der reinen Flamme bezeichnet. Danach ist der Ausdruck

$$y = \frac{k x}{x^2 - 1} = b + a x$$

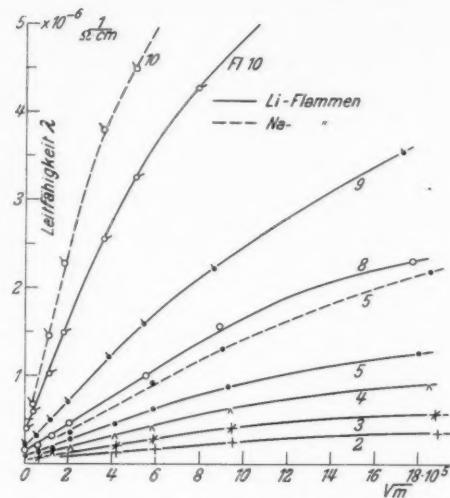


Fig. 9. Metallkonzentration und Leitfähigkeit der Li- und Na-Flammen

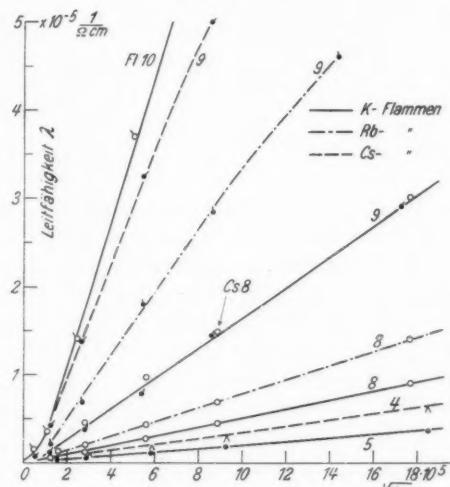


Fig. 10. Metallkonzentration und Leitfähigkeit der K-, Rb- und Cs-Flammen

1) Vgl. auch H. A. Wilson, Reviews of modern physics 3. S. 179. 1931.

2) H. A. Wilson, Phil. Trans. A. 216. S. 78. 1916; Proc. Roy. Soc. London A. 119. S. 1. 1928.

eine lineare Funktion von x . Zur Prüfung desselben diene die Fig. 11. Man sieht, daß auch dieser Zusammenhang unseren Beobachtungen nicht besser gerecht wird. Die Abweichungen sind wieder um so erheblicher, je kleiner das Atomgewicht des Alkalimetalls ist.

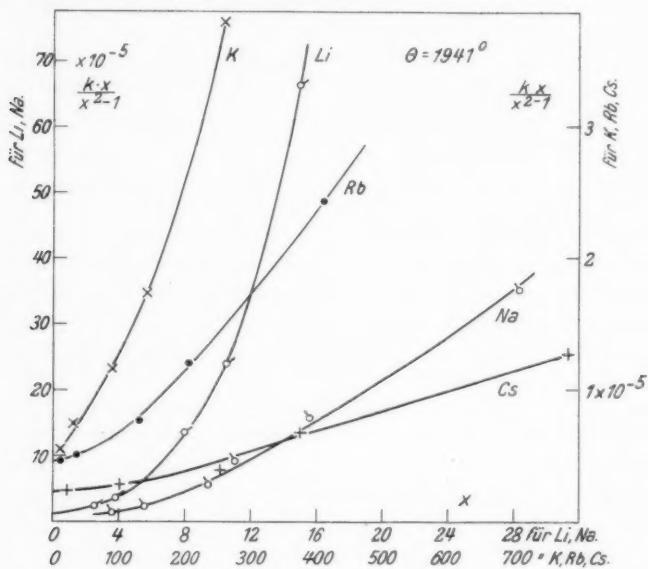


Fig. 11

r) Leitfähigkeit und Temperatur

Wie schon bei der reinen Flamme machen wir auch bei den Metallflammen für die beträchtliche Zunahme der Leitfähigkeit bei den heißenen Flammen im wesentlichen eben deren gesteigerte Temperatur verantwortlich. Wir geben zunächst in Fig. 12 einen Überblick über den Temperaturgang der Leitfähigkeit der Na-Flamme bei verschiedenen, im Verhältnis 1:1000 variierten Metallkonzentrationen m . Der Vergleich des Anstiegs der verschiedenen Kurven zeigt, daß der relative Gang mit der Temperatur von der Konzentration unabhängig ist¹⁾; denn man kann jede Kurve durch Wahl eines geeigneten Reduktionsfaktors mit der nächstfolgenden zur Deckung bringen, wie die in solcher Weise erhaltenen Bezugspunkte der Figur (die also nicht Meßpunkte, sondern Umrechnungswerte darstellen) erkennen lassen. Das gleiche Ergebnis findet sich für die übrigen Alkaliflammen.

1) Vgl. auch H. A. Wilson, Reviews of modern physics 3. S. 179. 1931.

Daraus ist zu schließen, daß die Salzdissoziation entweder bei allen betrachteten Temperaturen eine vollständige ist ($\varphi = 1$) oder bei allen (relativ kleinen) Konzentrationen mit der Temperatur in gleicher Weise veränderlich ist. Das erstere wäre nicht unverständlich, wenn man beachtet, daß der Flamme Salzlösungen zugeführt werden, in denen von vornherein mit nahe vollständiger Dissoziation der Salzmoleküle zu rechnen ist. Da aber schon früher von verschiedener Seite und auch in unserer Untersuchung, wie das folgende zeigt, Anzeichen vorliegen, die für eine unvollständige Dissoziation ($\varphi < 1$) sprechen, so muß man folgern, daß der für die Relativzahl $\varphi \cdot m$ der freien, nicht chemisch gebundenen Metallatome in der Flamme maßgebende Grad der Dissoziation φ sich überhaupt nicht auf das eingeführte Salz, sondern offenbar auf ein in der Flamme gebildetes Zwischenprodukt beziehen wird, als welches wahrscheinlich ein Oxydationsprodukt des Alkalimetalls in Betracht kommt. Es soll hier aber auch nicht

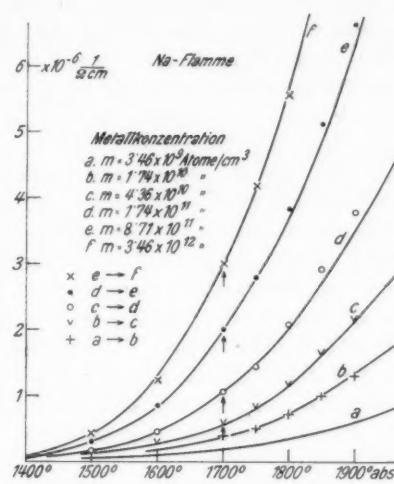


Fig. 12. Leitfähigkeit und Temperatur der Na-Flamme bei verschiedenen Metallkonzentrationen m

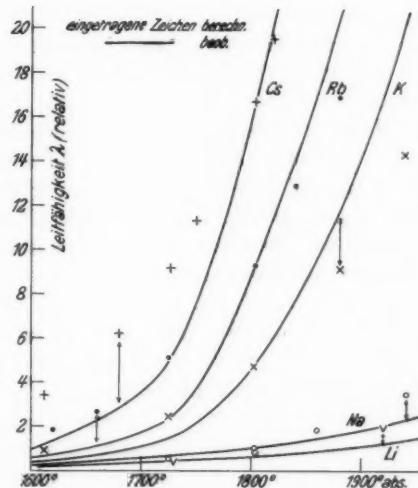


Fig. 13. Leitfähigkeit und Temperatur der Alkaliflammen bei gleicher Metallkonzentration m

die Möglichkeit außer acht gelassen werden, daß das offenbare Zurückbleiben der Zahl der freien Metallatome hinter der tatsächlich der Flamme im Salz zugeführten Metallmenge vielleicht etwa zu einem Teil Folge unvollständiger Verdampfung der eingestäubten Tröpfchen sein könnte¹⁾.

Zur näheren Verfolgung des Temperaturgangs der Leitfähigkeit bei konstanter Konzentration m der verschiedenen Alkaliflammen diene die Fig. 13. Sie enthält graphisch ausgeglichen die Mittelwerte der Leitfähigkeit für höhere Konzentrationen ($m \sim 10^{11} - 10^{12}$), bei denen die reinen Flammenströme völlig vernachlässigt werden können. Die der reinen Flamme zugehörige Kurve würde sich bei dem gewählten Maßstab kaum sichtbar von der Abszissenachse entfernen. Man sieht, daß der Kurvenanstieg um so stärker ausgeprägt ist, je größer das Atomgewicht des Metalls. Versucht man, diesen Anstieg mit den Aussagen der theoretischen Zusammenhänge, die wir in den Abschnitten a und $b\beta$ benutzt haben, zu vergleichen, so findet sich folgendes: Aus der Gleichgewichtsgleichung ergibt sich

$$K = \text{const} \cdot \Theta^{4/3} \cdot e^{-\frac{V_0}{2\Theta}}$$

und hiermit nach Elimination der Ladungszahl β für

$$2 \log \lambda = \log K + \text{const}$$

und

$$\lambda = \text{const} \cdot \sqrt{\varphi m} \cdot \Theta^{4/3} \cdot e^{-\frac{V_0}{4\Theta}}.$$

Der in den beiden letzten Faktoren enthaltene Temperaturgang von λ kann berechnet werden, wenn man für V_0 die aus spektroskopischen Beobachtungen bekannten Trägerbildungsspannungen der einzelnen Alkalimetalle einsetzt. Man erhält dann die in Fig. 13 durch getrennte Zeichen jedem Metall zugeordneten Relativwerte, die so gewählt sind, daß sie bei 1803° mit den entsprechenden Kurven der Beobachtung zusammenfallen. An allen andren Stellen zeigen sich teilweise sehr beträchtliche Abweichungen zwischen Beobachtung und Rechnung. Bei Li und Na zeigt die Rechnung eine größere, bei K, Rb und Cs eine kleinere Steilheit des Temperaturgangs an als die Beobachtung. Für den ersten Fall ist eine einfache Deutung, soweit wir sehen, nicht naheliegend. Der zweite Fall dagegen liegt ganz im Sinne einer mit der Temperatur zunehmenden Dissoziation. Da direkte Messungen dieser Dissoziation bisher nur vereinzelt und sehr unvollständig durchgeführt worden sind²⁾, so ist es zur Zeit leider nicht möglich, den Faktor φ in

1) Vgl. E. F. M. van der Held u. L. S. Ornstein, Ztschr. f. Phys. 77, S. 471. 1932.

2) Vgl. H. G. Müller, Hamburger Diss. 1931.

unsrer obigen Gleichung als Temperaturfunktion einzuführen, um damit voraussichtlich einen besseren Anschluß der berechneten Werte an die beobachteten zu erzielen¹⁾.

δ) Leitfähigkeit und Metall

Nach allen bisherigen Beobachtungen wächst die Leitfähigkeit, welche äquimolekulare Lösungen der Salze der verschiedenen Alkalimetalle in der Flamme erzeugen, mit zunehmendem Atomgewicht des Metalls. Man hat bisweilen versucht, die Leitfähigkeit mit dem Atomgewicht in Zusammenhang zu bringen, und es schien nach manchen Beobachtungen eine Proportionalität der Leitfähigkeit mit der Quadratwurzel aus dem Atomgewicht angezeigt. Eine solche Beziehung findet aber in den theoretischen Betrachtungen, die wir im vorstehenden schon herangezogen haben, und in den Ergebnissen unsrer Messungen keine Stütze. Es ist zweifellos, daß nicht das Atomgewicht sondern die Trägerbildungsspannung des Metalls für die Elektronenbefreiung maßgebend sein wird. Man wird daher in einfachster Annahme erwarten müssen, daß die Leitfähigkeit mit dem Metall der Flamme

nach Maßgabe der Beziehung $\lambda \sim e^{-\frac{V_0}{4\Theta}}$ zusammenhängt, gleiche Konzentration der freien Metallatome in der Flamme vorausgesetzt. Zur Prüfung dieser Erwartung geben wir in Tab. 5 für einige Temperaturen die beobachteten und die mit der Trägerbildungsspannung V_0 berechneten Relativwerte der Leitfähigkeit der verschiedenen Metallflammen an, wobei die der Na-Flamme zugehörige Leitfähigkeit willkürlich jeweils als Einheit gewählt ist. Es ist dabei zu beachten, daß das Ergebnis der Beobachtung sich auf gleiche Konzentration des Gesamtmetallgehalts der Flamme (gleiches m) bezieht, wie er sich aus der eingestäubten Lösungskonzentration berechnet, und daß die zugehörige Konzentration der freien Metallatome ($m\varphi$) wegen der Unkenntnis von φ unbestimmt bleibt. Bei den berechneten Werten dagegen ist jeweils gleiche Konzentration der freien Metallatome vorausgesetzt.

Die relativen Leitfähigkeiten zeigen sich sowohl nach der Beobachtung wie nach der Rechnung erheblich von der Temperatur abhängig. In beiden Fällen ist diese Abhängigkeit besonders ausgeprägt beim Übergang von Na zu den schwereren Alkalimetallen, während die letzteren unter sich und auch Li und Na unter sich ein weniger variierendes Leitverhältnis besitzen. Bei den Rechenergebnissen erklärt sich diese Tatsache daraus, daß die Trägerbildungsspannung die stärkste Verschiedenheit beim Übergang von Na

1) Die direkte Ermittlung von φ erscheint darnach dringend.

Tabelle 5

	Relativwerte der Leitfähigkeit ($\lambda_{\text{Na}} = 1$)				
	Li	Na	K	Rb	Cs
1612° { beob. ber.	0,65	1	1,57	2,40	3,84
	0,48	1	17,3	35,5	72,2
1725° { beob. ber.	0,67	1	2,21	3,54	7,61
	0,51	1	14,4	28,0	54,6
1803° { beob. ber.	0,63	1	4,40	8,72	15,6
	0,52	1	12,8	24,2	46,1
1941° { beob. ber.	0,61	1	9,06	14,0	26,2
	0,55	1	10,7	19,3	35,2

zum K aufweist. Bei den Beobachtungsergebnissen tritt die auffallende Tatsache hinzu, daß der Sprung der Leitfähigkeit von Na zum K eine ganz besonders ausgeprägte Temperaturabhängigkeit zeigt. Während bei tieferen Temperaturen die Unterschiede der Leitfähigkeiten der verschiedenen Metalle nicht sehr erheblich sind, tritt der Sprung von Na zu K mit wachsender Temperatur immer stärker hervor. Gleichzeitig nähern sich die Befunde der Beobachtung den Aussagen der Rechnung, so daß die Voraussetzungen der letzteren offenbar bei genügend hohen Flamentemperaturen den tatsächlichen Verhältnissen wenigstens in Annäherung entsprechen dürften. Es liegt nahe zu schließen, daß die für den Bruchteil φ der auftretenden Zahl freier Metallatome maßgebende Dissoziation bei den Chloriden des Lithiums und Natriums etwa den gleichen Temperaturgang besitzt, während bei den schwereren Alkalimetallen ein stärkerer Temperaturgang derselben vorhanden ist. Es erscheint aber noch kaum ausreichend begründet, aus den Abweichungen zwischen Beobachtung und Rechnung schon jetzt Aussagen über die Größe und den Temperaturgang der φ -Werte machen zu wollen, bevor die Möglichkeit gegeben ist, solche mehr indirekt gewonnene Aussagen mit direkterer Erfahrung zu vergleichen. Wir stellen deshalb auch den Versuch noch zurück, gesicherte Schlüsse auf die für den tieferen Einblick in den Mechanismus des Erscheinungsgebiets wichtige Größe der Ladungszahl β oder der Emissivitätskonstanten q ziehen zu wollen.

Beachtenswert ist der Vergleich unsrer in Tab. 5 verzeichneten Relativwerte von λ mit den in weiten Grenzen schwankenden Angaben älterer Beobachter, wie sie in dem erwähnten Bericht des einen von uns¹⁾ zusammengestellt worden sind. Es liegt jetzt nahe, die Verschiedenheiten bei den einzelnen Arbeiten teilweise — von Unsicherheiten der Beobachtungsweise abgesehen — in der ver-

1) A. Becker a. a. O. S. 215.

schieden hohen Temperatur der Flammen begründet zu sehen. Nur bei Zachmanns Befund für Kalium, der etwa unsrer Beobachtung bei 1600° entspricht, erscheint es kaum zulässig, eine ähnlich tiefe Temperatur verantwortlich zu machen, da trotz der dort benutzten gekühlten Elektroden im Flammeninneren mit der Methode der Liniumkehr eine erheblich höhere Temperatur gemessen worden ist.

Zusammenfassung

Es wird die Leitfähigkeit alkalimetallhaltiger Flammen erstmals nach völlig gesicherten Methoden in einem Temperaturbereich von 700° (1250 — 1950° abs.) systematisch untersucht. Die benutzten Flammen des Rostbrenners sind durch ihre Gasbeschickung eindeutig definiert und unter streng reproduzierbaren Bedingungen von solcher Konstanz der thermischen und elektrischen Eigenschaften, daß die erreichte Beobachtungsgenauigkeit diejenige aller bisherigen Messungen erheblich übertrifft. Die wesentlichsten Ergebnisse sind die folgenden:

1. Der Temperaturgang der Leitfähigkeit der reinen (metallfreien) Flamme entspricht der theoretischen Erwartung, wenn den die Elektronen emittierenden Bestandteilen der Flamme eine durchschnittliche Trägerbildungsspannung von 2,50 Volt zugeordnet wird.
2. Die Leitfähigkeit der metalldampfhaltigen Flammen ist mit einiger bei den leichtesten Alkalien ausgeprägt auftretenden Beschränkung der Quadratwurzel aus dem Gesamtmetallgehalt der Flamme proportional.
3. Der Temperaturgang der Leitfähigkeit der Alkaliflammen ist von der Metallkonzentration im untersuchten Bereich (Konzentration der zerstäubten Lösungen 0,00001—0,01 normal) praktisch unabhängig.
4. Der auf gleiche Konzentration des Gesamtmetalls (m) bezogene Temperaturgang entspricht in erster Näherung den kinetischen und thermodynamischen Auffassungen der Elektronenbefreiung; die bestehenden Abweichungen weisen im wesentlichen auf einen deutlichen Temperaturgang der für die Metallbefreiung aus chemischer Bindung in der Flamme in Betracht kommenden Dissoziationsverhältnisse (q) hin.
5. Der Mangel an ausreichenden unmittelbaren Messungen dieser Dissoziation erschwert auch noch die vollständige theoretische Erfassung der beobachteten Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Natur des Metalls. Es zeigt sich aber, daß die Beobachtung um so mehr der theoretischen Erwartung entspricht, je höher die Flammen temperatur und je mehr also mit vollständiger Dissoziation in freie Metallatome gerechnet werden kann.

Heidelberg, Philipp Lenard-Institut der Universität.

(Eingegangen 25. Oktober 1935)

**Eine einfache Methode
zur Erzeugung hoher Wechselspannungen**

Von W. Hasselbeck und H. Dänzer

(Mit 1 Figur)

Für verschiedene Zwecke der Wissenschaft und Technik benötigt man hohe elektrische Spannungen, deren Herstellung im Laboratorium oft mit Schwierigkeiten verknüpft ist. Im folgenden sei eine Methode beschrieben, die mit relativ einfachen Mitteln die Erzeugung sehr hoher Spannungen erlaubt.

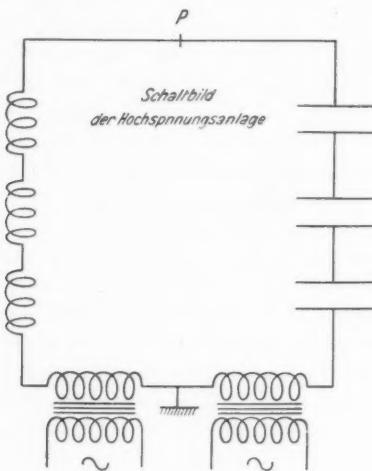


Fig. 1

Die Methode beruht auf der Ausnützung der bei der Resonanz auftretenden Überspannung, deren isolationstechnische Beherrschung durch die Schaltung (Fig. 1) erzielt wird: Eine Wechselspannungsquelle (Hochspannungstransformator) arbeitet auf einen auf die erregende Frequenz abgestimmten Schwingungskreis, bestehend aus einer Reihe in Serie geschalteter Kapazitäten und Induktivitäten. Die Überspannung wird an dem Punkt P gegen Erde abgenommen. Vernach-

lässtigt man zunächst alle Verluste, so berechnet sich der Resonanzstrom aus dem Ohmschen Gesetz. Bedeutet also E die Spannung des Transformators und r den Ohmschen Widerstand im Stromkreis, so folgt für die Resonanzspannung V an der Kapazität oder Induktivität

$$V = E \frac{\omega L}{r} .$$

Durch Erhöhung der Anzahl der Induktivitäten (und entsprechend der Kondensatoren) wird also *keine* Erhöhung von V erzielt, da r und L dann in dem gleichen Maße anwachsen; der Vorteil der angegebenen Schaltung liegt vielmehr in der isolationstechnischen Beherrschung der Resonanzspannung, sowohl auf der kapazitiven als auch induktiven Seite.

Zum Aufbau der Schaltung wurden die Sekundärspulen von 5 großen Induktoren (Symmetrie-Röntgeninduktoren) als Teilinduktivitäten verwandt. Als Kondensatoren eigneten sich sehr gut 15—20 in Serie geschaltete Leidener Flaschen von etwa 2400 cm Kapazität, die bis zu 40 kV belastet werden konnten. Als Hochspannungsquelle fanden 2 Röntgentransformatoren Verwendung, die unter Benutzung eines Isoliertransformators in Serie geschaltet wurden und von denen jeder bis auf etwa 80 kV erregt wurde. Leider besaßen die Röntgentransformatoren erhebliche Streufelder, so daß die Sekundärspannung bei Belastung etwas absank. Mit dieser Anlage, die zur Zeit weiter ausgebaut wird, wurden ohne besondere Baumaßnahmen zur Vermeidung der Sprühverluste etwa 500000 Volt erzielt bei einem Resonanzstrom von etwa 30 mA.

Es ist von Interesse, zu untersuchen, in welcher Weise Belastungen der Anlage durch äußere Stromentnahme oder auch durch Sprüh- bzw. dielektrische Verluste auf die Resonanzspannung einwirken. Die Rechnung zeigt, daß die Resonanzschaltung einem Element mit der EMK. $E \frac{\omega L}{r}$ und dem inneren Widerstand w_i :

$$w_i = \frac{L}{Cr}$$

vergleichbar ist. Der „Schwungradwiderstand“ des Resonanzkreises spielt also die Rolle des inneren Widerstandes.

Im Hinblick auf die Belastbarkeit der Anlage folgt aus dem Ausdruck für den inneren Widerstand, daß es günstiger ist, die Zahl der Teilinduktivitäten möglichst klein zu halten. Eine Erhöhung der Frequenz würde sich ungünstig auswirken, so daß unsere Versuche mit 50 periodischem Wechselstrom ausgeführt wurden.

Die Spannung wurde aus dem Resonanzstrom ermittelt, der mit dem induktiven Widerstand multipliziert wurde. Diese indirekte Methode der Spannungsmessung ist allerdings im Hinblick auf die Verluste nicht völlig fehlerfrei. Eine genauere Untersuchung der Schaltung, insbesondere die genaue Ermittlung der Verluste, ist im Gange.

Es unterliegt keinem Zweifel, daß die beschriebene Anordnung insbesondere für Atomzertrümmerungsversuche gut geeignet ist.

Herrn Prof. Dr. K. W. Meißner danken wir für sein förderndes Interesse bei der Durchführung der Versuche sowie für manchen guten Ratschlag.

Frankfurt a. M., Physikal. Institut der Universität, April 1935.

(Eingegangen 30. Oktober 1935)

**Das magnetische Verhalten eines Nickeldrahtes
unter starker Torsion**

Von Richard Gans

(Mit 7 Figuren)

§ 1. Die Magnetisierungskurve

Die Magnetisierungskurve eines stark toradierten Ni-Drahtes, sowie der bei diesem Stoff auftretende Matteuccieffekt, sollen in der vorliegenden Abhandlung berechnet werden.

Die Grundlage bildet die Beckersche Theorie¹⁾. Die Torsion soll so stark sein, daß man die magnetische Kristallenergie gegenüber der magnetoelastischen Verzerrungsenergie vernachlässigen kann²⁾. Ferner wollen wir die Vereinfachung einführen, daß wir das Medium als im Mittel elastisch sowie magnetoelastisch isotrop auffassen. Das kann nur zu kleinen Fehlern Anlaß geben, da die Sättigungsmagnetostriktion von Ni-Einkristallen in den verschiedenen Richtungen verhältnismäßig wenig um einen Mittelwert schwankt.

In diesem Sinne können wir von *der* Sättigungsmagnetostriktion $-A$ ($A > 0$) und *dem* Torsionsmodul τ sprechen.

Als Koordinatenachsen führen wir dann am besten drei aufeinander senkrechte Richtungen x, y, z ein, von denen die letzte mit der Drahtachse zusammenfällt. Der Spin habe die Richtungskosinusse $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$.

Tordieren wir den Draht um den Winkel ω pro Längeneinheit um seine Achse, so sind die Komponenten des Deformationstensors

$$(1) \quad A_{11} = A_{22} = A_{33} = A_{12} = 0; \quad A_{13} = -\frac{1}{2}\omega y; \quad A_{23} = +\frac{1}{2}\omega x.$$

Diese Formeln setzen die Gültigkeit des Hookeschen Gesetzes voraus, sie werden also wegen der starken elastischen Beanspruchung, die notwendig ist, damit man die Kristallenergie gegenüber der magnetoelastischen Energie vernachlässigen kann, in der Nähe der Drahtoberfläche nicht mehr gelten. Umgekehrt ist nahe der Draht-

1) R. Becker u. M. Kersten, Ztschr. f. Phys. **64**, S. 660. 1930; vgl. auch R. Becker, Theorie der Elektrizität 2. S. 177ff. 1933. Leipzig und Berlin.

2) Wegen der Definition dieser Begriffe vgl. R. Becker, a. a. O., oder etwa R. Gans, Ann. d. Phys. [5] **24**, S. 680. 1935. Diese Arbeit soll kurz als zitiert werden.

achse, wo die Formeln (1) gelten, die Kristallenergie nicht mehr zu vernachlässigen. Wir wollen uns aber über diese Bedenken hinwegsetzen. Experimentell hat Englert¹⁾ die Mitwirkung der achsennahen Teile dadurch vermieden, daß er seine Versuche auch an einem Ni-Rohr angestellt hat.

Die magnetoelastische Energie wird danach wegen (I 1b) unter Benutzung von (I 3) pro Volumeinheit

$$(2) \quad F_i = 3 \tau A \omega (x \alpha_2 \alpha_3 - y \alpha_3 \alpha_1).$$

Dazu kommt die Bedingung (I 6)

$$(I 6) \quad \alpha_1^2 + \alpha_2^2 + \alpha_3^2 = 1.$$

Macht man F_i zum Grenzwert unter Berücksichtigung von (I 6), so wird mit dem Lagrangeschen Faktor $\lambda/2$

$$(3) \quad \begin{cases} -\lambda \alpha_1 - y \alpha_3 = 0, \\ -\lambda \alpha_2 + x \alpha_3 = 0, \\ -\lambda \alpha_3 - y \alpha_1 + x \alpha_2 = 0. \end{cases}$$

Die Säkulargleichung hat die drei Wurzeln

$$\lambda_1 = 0; \quad \lambda_2 = +\varrho; \quad \lambda_3 = -\varrho \quad (\varrho^2 = x^2 + y^2).$$

λ_3 gibt also das absolute Minimum von F_i . In (3) eingesetzt wird

$$\frac{\alpha_1}{\alpha_2} = -\frac{y}{x},$$

und aus (I 6) folgt

$$\alpha_3 = \pm \frac{1}{\sqrt{2}},$$

d. h. die Spins stehen senkrecht auf den Radien ϱ und sind gegen die Drahtachse um 45° geneigt (vgl. auch E. Englert, a. a. O.).

Soweit der feldfreie Fall. In einem longitudinalen Felde muß

$$(4) \quad F = F_i - H J$$

zum Minimum werden. Das ist gleichbedeutend mit dem Minimum von

$$(4') \quad F' = x \alpha_2 \alpha_3 - y \alpha_3 \alpha_1 - H k \alpha_3$$

bei gegebenem H unter Berücksichtigung von (I 6), wenn k eine Abkürzung ist für

$$k = \frac{J_\infty}{3 \tau A \omega}.$$

Es muß also sein:

$$(5) \quad \begin{cases} -\lambda \alpha_1 - y \alpha_3 = 0, \\ -\lambda \alpha_2 + x \alpha_3 = 0, \\ -\lambda \alpha_3 + x \alpha_2 - y \alpha_1 = kH. \end{cases}$$

1) E. Englert, Ztschr. f. Phys. 97, S. 83. 1935.

Aus diesen Gleichungen folgt:

$$(6) \quad \alpha_3 \left(\frac{\varrho^2}{\lambda} - \lambda \right) = kH,$$

und aus (I 6) ergibt sich

$$(7) \quad \lambda = \pm \varrho \frac{\alpha_3}{\sqrt{1 - \alpha_3^2}}.$$

Da sich durch Multiplikation der Gl. (5) mit α_1 , bzw. α_2 und α_3 und darauf folgende Addition

$$2F' = \lambda - kH\alpha_3 = \pm \frac{2\alpha_3^3}{\sqrt{1 - \alpha_3^2}} \varrho$$

ergibt [vgl. (4')], das Minimum von F' aber gesucht wird, so gilt in (7) das obere oder untere Vorzeichen, je nachdem $\alpha_3 < 0$ oder > 0 ist.

Setzt man (7) in (6) ein, so erhält man mit den Abkürzungen

$$(8) \quad \xi = \frac{kH}{\varrho}; \quad \eta = \alpha_3 = \frac{J}{J_\infty}; \quad k = \frac{J_\infty}{3\pi A \omega}.$$

$$(9) \quad \xi = \pm \frac{1 - 2\eta^2}{\sqrt{1 - \eta^2}},$$

wo wiederum das obere Vorzeichen für $\eta < 0$, das untere für $\eta > 0$ gilt. Diese Gleichung der Magnetisierungskurve lässt sich mit der Hilfsvariablen ϑ auch in der Parameterform schreiben:

$$(9') \quad \xi = \frac{\cos 2\vartheta}{\sin \vartheta}; \quad \eta = \cos \vartheta.$$

Hieraus berechnet sich die folgende Tabelle:

Tabelle 1

ϑ	η	ξ	ϑ	η	ξ
0°	1,0000	∞	50°	0,6428	-0,2267
10	0,9848	5,414	60	0,5000	-0,5775
20	0,9397	2,240	70	0,3420	-0,8151
30	0,8660	1,000	80	0,1736	-0,9543
40	0,7660	0,2701	90	0,0000	-1,0000
45	0,7071	0,0000			

Zu diesem Kurvenast kommt derjenige hinzu, der durch gleichzeitige Vertauschung von ξ mit $-\xi$ und η mit $-\eta$ entsteht. Die in Fig. 1 dargestellte ξ, η -Kurve weist also typische Hysteresis auf. Die Remanenz ist

$$\eta_R = \frac{1}{\sqrt{2}} = 0,7071, \text{ d. h. } J_R = 353 \text{ mit } J_\infty = 500;$$

die reduzierte Koerzitivkraft ist

$$\xi_c = 1.$$

Sie ist der Torsion ω pro Längeneinheit sowie dem Abstande ϱ von der Drahtachse umgekehrt proportional. Betrachten wir z. B. den absteigenden Hysteresisast, so haben die Bezirke auf der Drahtoberfläche bei gewissen negativen Feldern noch eine positive Magnetisierung, während die nahe der Drahtachse gelegenen schon

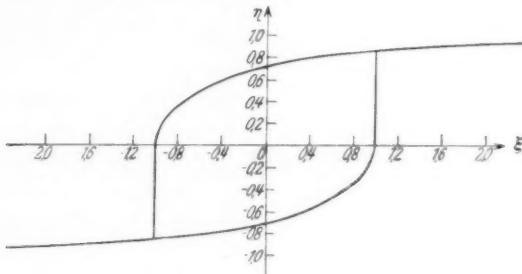


Fig. 1

negativ magnetisiert sind. Das Umklappen erfolgt also zuerst in der Drahtachse und schreitet mit weiter abnehmenden Feldern bis zur Mantelfläche fort.

Den Barkhausensprung η_0 erhält man aus den Gleichungen $\eta_0 = \cos \vartheta_0$; $1 = \frac{\cos 2 \vartheta_0}{\sin \vartheta_0}$, und es ergibt sich $\vartheta_0 = \frac{\pi}{6}$, d. h.

$$(10) \quad \eta_0 = \frac{\sqrt{3}}{2} = 0,8660.$$

Die Hysteresisfläche berechnet sich folgendermaßen: auf dem aufsteigenden Ast ist $\xi = -\frac{\cos 2 \vartheta}{\sin \vartheta}$; $\eta = -\cos \vartheta$. Das Integral

$$\int \xi d\eta = - \int_{\pi/6}^{\pi/2} \cos 2 \vartheta d\vartheta = \frac{1}{2} \sin \frac{\pi}{3} = 0,4330$$

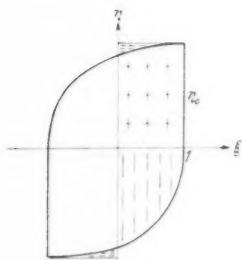


Fig. 2

ist der vertikal schraffierte Teil der Fig. 2 minus dem horizontal schraffierten unterhalb der ξ -Achse. Ferner ist $\eta_0 \times 1 = 0,8660$ der durch die + - Zeichen gekennzeichnete Teil der Figur plus der horizontal schraffierte Fläche oberhalb der ξ -Achse. Beides zusammen, d. h. 1,2990, ist der halbe Inhalt der Hysteresisfläche. Es ist also

$$\oint \xi d\eta = 2,598.$$

Nun ist der Verlust pro Volumeinheit mit Beachtung von (8)

$$(11) \quad \frac{Q}{V} = \oint H dJ = 3 \tau A \omega \varrho \cdot 2,598.$$

Dies gilt für die Volumeinheit des Drahtes im Abstande ϱ von der Drahtachse. Durch Mittelung über den Querschnitt erhält man schließlich:

$$(11') \quad \frac{Q}{V} = 5,196 \tau A \omega a = 1,471 \cdot 10^8 \omega a \left[\frac{\text{erg}}{\text{cm}^3} \right].$$

Hier haben wir mit den Zahlenwerten $\tau = 7800 \frac{\text{kg-Gew.}}{\text{mm}^2}$; $A = 37 \cdot 10^{-6}$ gerechnet.

Jetzt tritt die Aufgabe an uns heran, aus der Magnetisierungskurve (9), die bei gegebenem H für die verschiedenen Volumelemente des Drahtes verschiedene Form hat, weil ξ von ϱ abhängig ist, die der Beobachtung zugängliche mittlere Magnetisierung $\bar{\eta}$ des ganzen Drahtes zu berechnen.

Zu dem Zweck führen wir die reduzierte Feldstärke

$$(12) \quad h = \frac{k H}{a} = \frac{J_\infty}{3 \tau A \omega a} \cdot H$$

ein, mit der sich die erste Gl. (8) schreibt:

$$(8') \quad \xi = \frac{a}{\varrho} h.$$

Die mittlere Magnetisierung wird

$$(13) \quad \bar{\eta} = \frac{2}{a^2} \int_0^a \eta \varrho d\varrho.$$

In diesen Ausdruck führen wir mittels (8') die neue Integrationsvariable ξ ein und haben dabei drei Fälle zu unterscheiden

1. Fall: $h > 0$. Dann wird

$$\bar{\eta} = 2 h^2 \int_h^\infty \frac{\eta'(\xi)}{\xi^3} d\xi,$$

und zwar gilt in (9) das untere Vorzeichen, d. h.

$$\xi = \frac{2 \eta^2 - 1}{\sqrt{1 - \eta^2}}.$$

Die Ausführung der Quadratur ergibt mit der Abkürzung η für $\eta(h)$:

$$\bar{\eta} = \eta + \frac{h^2}{4} \left\{ \frac{3}{2\sqrt{2}} \ln \left(\frac{\sqrt{2} + 1}{\sqrt{2} - 1} \right) - 1 + \frac{\eta}{2\eta^2 - 1} - \frac{3}{2\sqrt{2}} \ln \left(\frac{\eta + \frac{1}{\sqrt{2}}}{\eta - \frac{1}{\sqrt{2}}} \right) \right\},$$

d. h.:

$$(14) \quad \left\{ \begin{array}{l} \bar{\eta} = \eta + \frac{h^2}{4} \left\{ 0,8697 + \frac{\eta}{2\eta^2-1} - \frac{3}{2\sqrt{2}} \ln \left(\frac{\eta + \frac{1}{\sqrt{2}}}{\eta - \frac{1}{\sqrt{2}}} \right) \right\}, \\ h = \frac{2\eta^2-1}{\sqrt{1-\eta^2}}. \end{array} \right.$$

Insbesondere wird für kleine h

$$(14a) \quad \bar{\eta} = 0,70710 + \frac{h}{2} - 0,15368 h^2 + 0,2652 h^2 \ln h$$

und für große h

$$(14b) \quad \bar{\eta} = 1 - \frac{1}{4h^2} + \frac{5}{8h^4} - \frac{145}{64h^6} + \dots$$

2. Fall: $h < -1$. Dann wird aus (13) durch die Substitution (8')

$$\bar{\eta} = -2h^2 \int_{-\infty}^h \frac{\eta(\xi)}{\xi^3} d\xi;$$

jetzt aber gilt in (9) das obere Vorzeichen. Daraus ergibt sich:

$$(15) \quad \bar{\eta}(h) = -\bar{\eta}(-h),$$

wo $-h > 0$ ist und für $\bar{\eta}(-h)$ der Ausdruck (14) zu setzen ist.

Dabei ist

$$(15') \quad h = -\frac{2\eta^2-1}{\sqrt{1-\eta^2}}.$$

3. Fall: $-1 < h < 0$. Dann wird

$$\bar{\eta} = -2h^2 \int_{-\infty}^h \frac{\eta}{\xi^3} d\xi = -2h^2 \int_{-\infty}^{-1} \frac{\eta}{\xi^3} d\xi - 2h^2 \int_{-1}^h \frac{\eta}{\xi^3} d\xi$$

und daraus durch partielle Integration und Benutzung der Beziehung (10)

$$\bar{\eta} = -h^2 \eta_0 - h^2 \int_{\eta_0}^1 \frac{1-\eta^2}{(2\eta^2-1)^2} d\eta + \eta - h^2 \int_0^{\eta} \frac{1-\eta^2}{(1-2\eta^2)^2} d\eta$$

oder

$$(16) \quad \left\{ \begin{array}{l} \bar{\eta} = \eta - \frac{h^2}{4} \left\{ 3,6340 + \frac{\eta}{1-2\eta^2} + \frac{3}{2\sqrt{2}} \ln \left(\frac{\frac{1}{\sqrt{2}} + \eta}{\frac{1}{\sqrt{2}} - \eta} \right) \right\} \\ h = -\frac{1-2\eta^2}{\sqrt{1-\eta^2}}. \end{array} \right.$$

Die folgende Tabelle gibt nach (14), (15) und (16) berechnete zusammengehörige $h, \bar{\eta}$ -Werte.

Tabelle 2

h	$\bar{\eta}$	h	$\bar{\eta}$
2,578	0,9699	- 0,3500	0,3419
1,422	0,9364	- 0,5775	- 0,0421
0,8449	0,8843	- 0,7418	- 0,3678
0,4668	0,8420	- 0,8596	- 0,6162
0,1890	0,7780	- 0,9390	- 0,7851
0,0000	0,7071	- 0,9489	- 0,8788
-	-	- 1,0000	- 0,9085

Fig. 3 gibt die Magnetisierungskurve graphisch wieder.

§ 2. Der Matteuccieffekt

In einem toradierten ferromagnetischen Draht sind die Spins nicht nur gegen die Drahtachse geneigt, sondern auch derart gerichtet, daß eine zirkulare Magnetisierung besteht. Ändert man das Magnetfeld, so variiert damit auch diese zirkulare Magnetisierung,

so daß ein mit den Enden des Drahts verbundenes Galvanometer einen Induktionsstoß anzeigt. Das ist der von Matteucci entdeckte Effekt.

Um ihn zu berechnen, haben wir die Zirkularkomponente der Magnetisierung zu ermitteln.

Nach (5) ist $\alpha_1 = -\frac{y}{\lambda} \alpha_3$; $\alpha_2 = +\frac{x}{\lambda} \alpha_3$; ferner ist $x = \rho \cos \varphi$; $y = \rho \sin \varphi$. Nennen wir die Richtungskosinusse der zirkularen Richtung bezüglich der x - und y -Achse δ_1 bzw. δ_2 , so ist die reduzierte zirkulare Magnetisierung

$$\frac{J_M}{J_\infty} = \eta_M = \alpha_1 \delta_1 + \alpha_2 \delta_2.$$

Da aber $\delta_1 = -\sin \varphi$; $\delta_2 = +\cos \varphi$ ist, so wird

$$(17) \quad \eta_M = \frac{\rho \alpha_3}{\lambda} = \pm \sqrt{1 - \alpha_3^2} = \pm \sqrt{1 - \eta^2},$$

wobei das untere bzw. obere Vorzeichen gilt, je nachdem $\eta > 0$ oder < 0 ist.

Nimmt man zu dieser Gleichung die Beziehung (9) hinzu, wo ξ sich nach (8) aus der Feldstärke und dem Abstand von der Drahtachse errechnet, so ergibt sich für ein bestimmtes Volumelement

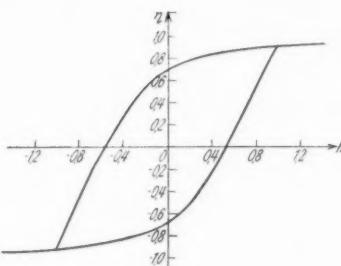


Fig. 3

des Drahtes der Beitrag zur zirkularen Magnetisierung in Abhängigkeit von ξ durch folgende Tabelle.

Tabelle 3

ξ	$-\eta_M$	ξ	$-\eta_M$
∞	0,0000		
5,414	0,1736	-0,2267	0,7660
3,346	0,2588	-0,5775	0,8660
2,240	0,3420	-0,8151	0,9397
1,000	0,5000	-0,9543	0,9848
0,2701	0,6428	-1,0000	1,0000

Der Beitrag dieses Volumenelements zum Matteuccieffekt ist in Fig. 4 graphisch dargestellt. Man erkennt ohne weiteres den

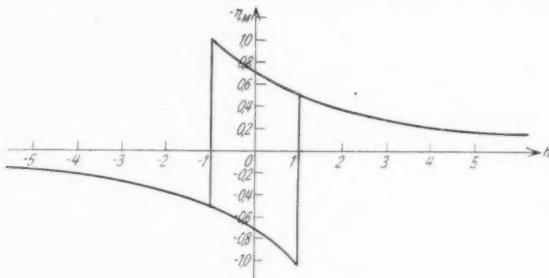


Fig. 4

sogenannten negativen Effekt, der durch die Kurven dargestellt ist und den Drehprozessen entspricht, und den positiven Effekt, der durch die beiden vertikalen Geraden repräsentiert wird. Er verdankt seine Entstehung dem mit Barkhausensprung verbundenen Umklappprozeß.

Direkt beobachtbar ist natürlich nur der gesamte zirkulare Magnetisierungsfluß durch den ganzen Draht. Er ist

$$(18) \quad \Phi = J_\infty l \int_0^a \eta_M d\varrho,$$

d. h.

$$\frac{\Phi}{J_\infty l a} = \bar{\eta}_M = \frac{1}{a} \int_0^a \eta_M d\varrho.$$

Diese Größe wird mittels der Substitution (8)

$$(19) \quad \bar{\eta}_M = h \int \eta_M d\left(\frac{1}{\xi}\right).$$

Wiederum sind, wie bei der Berechnung der Magnetisierungskurve, drei Fälle zu unterscheiden:

1. Fall: $h > 0$. Partielle Integration von (19) sowie Beachtung von (17) und (9) ergibt

$$(20) \quad \begin{cases} \bar{\eta}_M = \eta_M - \frac{h}{2} \ln(2\eta^2 - 1) = -\sqrt{1 - \eta^2} - \frac{h}{2} \ln(2\eta^2 - 1) \\ h = \frac{2\eta^2 - 1}{\sqrt{1 - \eta^2}}. \end{cases}$$

2. Fall: $h < -1$: $\bar{\eta}_M(h) = -\bar{\eta}_M(-h)$, wo $-h > 0$ ist und $\bar{\eta}_M(-h)$ sich aus (20) berechnet, d. h. also

$$(21) \quad \bar{\eta}_M = \sqrt{1 - \eta^2} - \frac{h}{2} \ln(2\eta^2 - 1).$$

3. Fall: $-1 < h < 0$.

$$(22) \quad \begin{cases} \bar{\eta}_M = \sqrt{1 - \eta^2} - \frac{h}{2}(3 - \ln 2) - \frac{h}{2} \ln(1 - 2\eta^2) \\ = \sqrt{1 - \eta^2} - 1,1534h - \frac{h}{2} \ln(1 - 2\eta^2). \end{cases}$$

Hier ist

$$(23) \quad h = \frac{2\eta^2 - 1}{\sqrt{1 - \eta^2}} \quad \text{für } \eta > 0; \quad h = \frac{1 - 2\eta^2}{\sqrt{1 - \eta^2}} \quad \text{für } \eta < 0.$$

Dabei ist der zu einem bestimmten Werte h gehörige η -Wert durch Tab. 1 bzw. Formel (23) gegeben. So erhält man die Tab. 4.

Tabelle 4

h	$\bar{\eta}_M$	h	$\bar{\eta}_M$
2,578	- 0,0326	- 0,3500	- 0,6191
1,422	- 0,0960	- 0,5775	- 0,4002
0,8449	- 0,1848	- 0,7418	- 0,2043
0,4668	- 0,3028	- 0,8596	- 0,0482
0,1890	- 0,4651	- 0,9390	+ 0,0631
0,0000	- 0,7071	- 0,9849	+ 0,131
- 0,2039	- 0,7149	- 1,0000	+ 0,1534

Fig. (5) stellt $-\bar{\eta}_M$ in Abhängigkeit von h dar, wobei h durch (12) gegeben ist.

Es darf nicht unerwähnt bleiben, daß Englert (a. a. O.) bereits wesentliche Ergebnisse dieser Arbeit theoretisch abgeleitet und durch schöne Experimente bestätigt hat. Wir sind über ihn in zwei Punkten hinausgegangen: einmal haben wir die Mittelung über den Drahtradius durchgeführt, zweitens haben wir auch die labilen Vorgänge (Umklappprozesse) mit behandelt und konnten dadurch die ganze Magnetisierungskurve mit ihrer Hysteresis theoretisch ableiten, sowie den Matteuccieffekt in seiner ganzen Ausdehnung, d. h. den positiven

und negativen Effekt, ermitteln. Daß neben dem positiven Effekt auch noch ein negativer vorhanden ist, haben Ostermann und v. Schmoller¹⁾ festgestellt. Zur Deutung der Erscheinung hat Schütz²⁾ Wesentliches beigetragen.

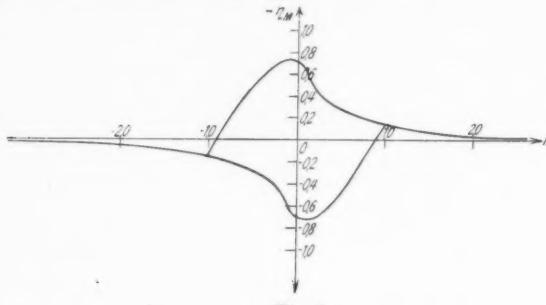


Fig. 5

§ 3. Unsymmetrische Magnetisierungskurven

Schickt man einen elektrischen Strom durch den tordierten ferromagnetischen Draht, so wird die Magnetisierungskurve unsymmetrisch, wie Sixtus und Tonks³⁾ an Fe-Ni-Legierungen, v. Schmoller⁴⁾ an Nickel festgestellt haben. Wir wollen kurz die Theorie der Erscheinung geben.

Das Wesentliche ist natürlich nicht der Strom, sondern das ihn begleitende zirkulare Magnetfeld.

Die Gl. (4') wird jetzt

$$(4') \quad F' = x \alpha_2 \alpha_3 - y \alpha_3 \alpha_1 - k(H_x \alpha_1 + H_y \alpha_2 + H_z \alpha_3).$$

Diese Größe soll unter Beachtung der Nebenbedingung

$$\alpha_1^2 + \alpha_2^2 + \alpha_3^2 = 1$$

ein Minimum werden. Mit dem Lagrangeschen Faktor $\lambda/2$ erhalten wir jetzt anstatt (5)

$$(5) \quad \begin{cases} -\lambda \alpha_1 - y \alpha_3 - k H_z = 0 \\ -\lambda \alpha_2 + x \alpha_3 - k H_y = 0 \\ -\lambda \alpha_3 + x \alpha_2 - y \alpha_1 - k H_z = 0. \end{cases}$$

Der Absolutwert des zirkularen Feldes ist $\frac{2i}{a^2} \varrho$, so daß

$$H_x = -\frac{2i}{a^2} y; \quad H_y = +\frac{2i}{a^2} x$$

1) H. Ostermann u. F. v. Schmoller, Ztschr. f. Phys. **78**, S. 690. 1932; vgl. auch F. v. Schmoller, ebenda **93**, S. 35. 1935.

2) W. Schütz, Ztschr. f. Phys. **78**, S. 697. 1932.

3) K. J. Sixtus u. L. Tonks, Phys. Rev. (2) **43**, S. 70. 1933.

4) F. v. Schmoller, Ztschr. f. Phys. **93**, S. 52. 1935.

wird. Führen wir die Abkürzung

$$\beta = k \cdot \frac{2i}{a^2}$$

ein und schreiben anstatt H_z einfach H , so gehen die Gl. (5') über in

$$(5'') \quad \begin{cases} -\lambda \alpha_1 - y \alpha_3 + \beta y = 0 \\ -\lambda \alpha_2 + x \alpha_3 - \beta x = 0 \\ -\lambda \alpha_3 + x \alpha_2 - y \alpha_1 - k H = 0. \end{cases}$$

Eliminiert man α_1 und α_2 aus dieser letzten Gleichung mittels der ersten beiden Gl. (5''), so erhält man

$$(6') \quad -\lambda \alpha_3 + \frac{\varrho^2}{\lambda} (\alpha_3 - \beta) = k H,$$

und die Nebenbedingung ergibt

$$(7) \quad \lambda = \pm \varrho \frac{\alpha_3 - \beta}{\sqrt{1 - \alpha_3^2}}.$$

Setzt man (7) in (6') ein, so wird schließlich mit den Bezeichnungen der Gl. (8) die Gleichung der Magnetisierungskurve

$$(9) \quad \xi = \pm \frac{1 - 2\eta^2 + \beta\eta}{\sqrt{1 - \eta^2}}.$$

Wegen des Summanden $\beta\eta$ im Zähler ist jetzt η nicht mehr mit $-\eta$ vertauschbar; das ist der Grund der Unsymmetrie der Magnetisierungskurve.

Von den beiden Ästen dieser Kurve stellen wiederum nur die Teile stabiles Gleichgewicht dar, auf denen $\frac{d\xi}{d\eta} > 0$ ist. Die Koerzitivkraft folgt aus $\frac{d\xi}{d\eta} = 0$, d. h. aus

$$(9'') \quad 2\eta^3 - 3\eta + \beta = 0$$

zusammen mit (9'). Bei allen praktisch in Frage kommenden Stromstärken bleibt β stets so klein, daß (9'') eine und nur eine Wurzel zwischen -1 und $+1$ hat.

Der eine Zweig der Magnetisierungskurve (9') geht aus dem anderen hervor, wenn man gleichzeitig η mit $-\eta$, β mit $-\beta$, ξ mit $-\xi$ vertauscht. Da aber bei diesen Vertauschungen (9'') unverändert bleibt, so folgt für den hier zunächst behandelten Fall des Verhaltens eines kleinen Bereichs, der durch den Abstand ϱ von der Drahtachse gekennzeichnet ist, daß die positive und die negative Koerzitivkraft genau den gleichen absoluten Wert haben.

Als Beispiel wählen wir $\beta = \frac{1}{2}$. Das ist zwar ein unverhältnismäßig hoher Wert, den man praktisch nicht realisieren kann, wir wollen ihn aber trotzdem nehmen, weil es uns darauf ankommt, das Typische der Erscheinung recht deutlich herauszuarbeiten und in den

Figuren sichtbar zu machen. (Bei einem Drahtdurchmesser von 0,5 mm und einer Drillung $\omega = 0,5 \frac{1}{\text{cm}}$ benötigte man einen Strom von etwa 130 Amp., damit $\beta = \frac{1}{2}$ würde.)

Aus (9'') und (9') ergibt sich die Koerzitivkraft $\xi_c = \pm 1,042$. Die Remanenz J_R hat auf dem absteigenden Ast den Wert

$$\frac{J_R}{J_\infty} = \eta_R = 0,843,$$

während für den aufsteigenden Ast $\eta_R = -0,593$ gilt. Im übrigen folgt der Verlauf der Kurve aus Tab. 5, in die wir den Beginn der labilen Teile in Klammern mit aufgenommen haben.

Tabelle 5

Absteigender Ast		Aufsteigender Ast	
ξ	η	ξ	η
∞	1,0000	$-\infty$	-1,0000
2,577	0,9848	-8,249	-0,9848
2,165	0,9800	-3,614	-0,9397
1,632	0,9700	-1,866	-0,8660
1,297	0,9600	-1,310	-0,8192
1,057	0,9500	-1,133	-0,8000
1,042	0,9492	-1,042	-0,7891
0,8711	0,9400	-0,9697	-0,7800
0,8662	0,9397	-0,8660	-0,7660
0,1340	0,8660	-0,5000	-0,7071
-0,1179	0,8192	-0,1930	-0,6428
-0,3256	0,7660	+0,2887	-0,5000
-0,5000	0,7071	0,6331	-0,3420
-0,6463	0,6428	0,8660	-0,1736
-0,8662	0,5000	1,000	0,0000
-0,9970	0,3420	1,042	+0,1600
-1,042	0,1600	[0,997	0,3420]
[-1,0000	0,0000		
-0,8660	-0,1736		
-0,6331	-0,3420]		

Fig. 6 stellt die Hysteresiskurve graphisch dar. Auf dem absteigenden Ast springt die relative Magnetisierung bei $\xi = -1,042$ von $\eta = +0,1600$ nach $\eta = -0,7891$, d. h. um $\Delta\eta = -0,9491$; auf dem aufsteigenden Ast dagegen von $\eta = +0,1600$ nach $\eta = 0,9492$, d. h. um $\Delta\eta = +0,7892$.

Der Hysteresisverlust ist jetzt pro Volumeneinheit des Drahts

$$(11'') \quad \frac{Q}{V} = 5,476 \pi A \omega \alpha \frac{\text{erg}}{\text{cm}^3},$$

d. h. etwas mehr als nach der für $\beta = 0$ gültigen, weiter oben angegebenen Formel (11').

Aus dieser für einen ganz bestimmten Abstand ϱ von der Drahtachse gültigen Hysteresiskurve erhält man die beobachtbare Kurve durch Mittelung über den Drahtquerschnitt.

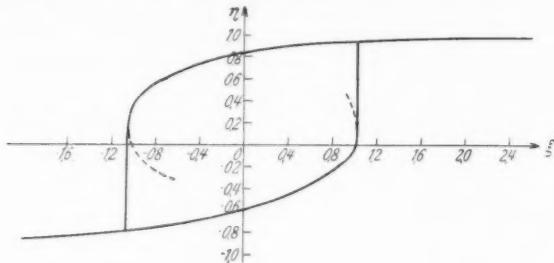


Fig. 6

Führt man, wie früher, die reduzierte Feldstärke h durch (8') ein, so erhält man durch analytisch leicht ausführbare Quadraturen, auf die wir nicht näher eingehen, die Resultate der Tab. 6, deren graphische Darstellung Fig. 7 gibt.

Tabelle 6

Absteigender Ast		Aufsteigender Ast	
h	$\bar{\eta}$	h	$\bar{\eta}$
2,577	0,9916	-1,866	-0,9172
1,948	0,9679	-1,310	-0,8772
0,8662	0,9607	-1,042	-0,8498
0,1340	0,8811	-0,8662	-0,8272
-0,1179	0,7709	-0,5000	-0,7626
-0,3256	0,5380	-0,1930	-0,6768
-0,5000	0,2582	+0,2887	-0,3094
-0,6463	-0,0247	0,6331	+0,2468
-0,8662	-0,5162	0,8660	0,7033
		1,0000	0,8919

Die Koerzitivkräfte sind $h_e = -0,64$ bzw. $+0,48$, d. h. jetzt ist die Kurve auch bezüglich der Koerzitivkraft unsymmetrisch, wie es den Beobachtungen tatsächlich entspricht.

Somit haben wir nach der Beckerschen Theorie die Magnetisierungskurve tordierten Ni-Drahtes, den positiven und negativen Matteucci-Effekt sowie die Unsymmetrien der Magnetisierungskurve bei Überlagerung eines longitudinalen und eines zirkularen Feldes berechnet. Die Erscheinungen werden zwar in allen wesentlichen Punkten dargestellt, aber es hat den Anschein, als ob nicht immer eine quantitative Übereinstimmung zwischen den Messungen und der Theorie vorhanden ist.

Besonders fällt die rechteckige Form der beobachteten Hysteresisschleifen auf. Diese verdankt sicherlich zum Teil der Tatsache ihren Ursprung, daß die Drähte zunächst kalt gezogen wurden, aber sie könnte auch — teilweise wenigstens — ihren Grund in

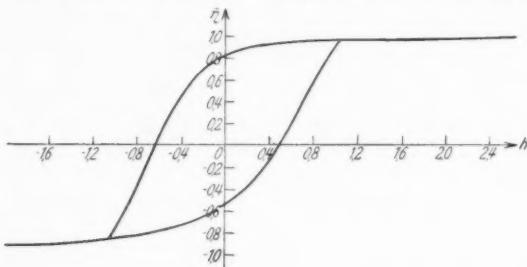


Fig. 7

einer von uns nicht berücksichtigten Wechselwirkung der einzelnen Bezirke haben.

Unserer Behandlungsweise entsprechend müßte z. B. an einer bestimmten Stelle des absteigenden Astes der Hysteresisschleife die Magnetisierung an den Orten, die von der Drahtachse einen bestimmten Abstand ϱ haben, schon umgeklappt sein können, während sie dies in den nur eine Spur weiter nach außen gelegenen Punkten des Drahts noch nicht getan zu haben braucht. Ob das der Wirklichkeit entspricht, ist zum mindesten zweifelhaft.

§ 4. Einfluß der Kristallenergie

Es möge schließlich noch eine Bemerkung Platz finden, die es erlaubt, den Fehler zu korrigieren, den wir dadurch begangen haben, daß wir die magnetische Kristallenergie gegenüber der magnetooelastischen Energie vernachlässigt haben, so daß wir die verbesserte Formel auch bei geringeren Verspannungen verwenden dürfen.

Die folgende Überlegung bezieht sich sowohl auf ferromagnetische Drähte, die unter Zug stehen, als auch auf solche, die tordiert sind, sie ist also auch auf unsere vorige Arbeit anwendbar.

Befindet sich ein Draht unter dem Zug σ , und erleidet er dabei eine Dehnung A , so gilt die thermodynamische Beziehung¹⁾

$$(24) \quad \left(\frac{\partial H}{\partial \sigma} \right)_J = - \left(\frac{\partial A}{\partial J} \right)_\sigma,$$

die durch Integration in

$$(25) \quad H = H_0 - \sigma \left(\frac{\partial A}{\partial J} \right)_\sigma$$

1) Vgl. z. B. F. Koláček, Ann. d. Phys. 14. S. 177. 1904.

übergeht, falls $-\left(\frac{\partial A}{\partial J}\right)_\sigma$ nur von J , also nicht von σ abhängig ist. Setzen wir diese Größe gleich $f(J)$, so haben wir also

$$(26) \quad H = H_0 + \sigma f(J).$$

Hier bedeutet H das unter dem Zuge σ zu J gehörige Feld, dagegen H_0 die Feldstärke, die derselben Magnetisierung ohne Zug entspricht.

Becker hat für Nickel

$$(27) \quad H = \sigma \frac{3(-\bar{A})}{J_\infty^2} J$$

gefunden, und unsere vorige Arbeit ist etwas ausführlicher auf diese Beziehung eingegangen.

Vergleicht man (27) mit (26), so ergibt sich, daß

$$(28) \quad H = H_0 + \sigma \frac{3(-\bar{A})}{J_\infty^2} J$$

die korrigierte Beziehung ist. Das Korrektionsglied $H_0 = H_0(J)$, das man kennt, wenn man die Magnetisierungskurve ohne Zug berechnen kann, oder beobachtet hat, trägt der vernachlässigten Kristallenergie Rechnung.

Für tordierte Drähte hat man die ganz analoge thermodynamische Beziehung

$$(24') \quad \left(\frac{\partial H}{\partial \omega}\right)_J = -\tau \varrho^2 \left(\frac{\partial \omega}{\partial J}\right)_\sigma.$$

Hier bedeutet ω den Drillungswinkel pro Längeneinheit des Drahts, τ den Torsionsmodul, ϱ den Abstand des betrachteten Drahtstücks von der Drahtachse; σ ist die scherende Spannung, welche die Torsion hervorbringt. Aus dieser Beziehung folgt analog wie oben durch Integration eine Gleichung der Form

$$(26') \quad H = H_0 + \tau \omega g(J)$$

das ist die verbesserte Gl. (9) dieser Abhandlung.

Ist Hysterese vorhanden, so ist zu beachten, daß man zuerst diese Korrektion anzubringen und erst dann die Kurventeile auszuschalten hat, auf denen $\frac{\partial J}{\partial H} < 0$ ist.

Königsberg Pr., 1. November 1935.

(Eingegangen 3. November 1935)

**Vorgänge beim Zusammenstoß von K^+ -Ionen
mit Gasteilchen anorganischer und organischer Natur**

**III. Wirkungsquerschnitt und Flächeninhalt
der massenspektrographischen Verteilungskurven**

Von Otto Schmidt

(Mit 1 Figur)

In der ersten Arbeit zu diesem Thema¹⁾ wurde gezeigt, daß es möglich ist, durch Untersuchung der *Form der massenspektrographischen Verteilungskurven* die Frage zu entscheiden, ob der Zusammenstoß von K^+ -Ionen einer Energie von 25 oder 200 V bei niedrigen Drucken mit Gasen *elastisch oder unelastisch* ist. Untersucht wurden die Zusammenstöße bei den Gasen oder Dämpfen: Hg, Xe, Kr, Ar, Ne, He; H_2 , O_2 , N_2 , CH_3Cl , CO_2 , CO, C_4H_{10} , C_2H_6 , CH_4 ; C_4H_8 , C_2H_4 ; C_4H_6 , C_2H_2 ; NH_3 .

In der vorliegenden Arbeit werden die *Flächeninhalte* der auf gleiche Maximalintensität bezogenen *Verteilungskurven* einer eingehenden Prüfung unterzogen. Es zeigt sich, daß die Flächeninhalte F den *Drucken p proportional* sind und in enger *Beziehung zu dem*

nach Ramsauer ermittelten Wirkungsquerschnitt Q_R stehen. Diese Beziehungen ergeben sich aus den dem Flächeninhalten der Streukurven bei konstanter Maximalintensität zugrunde liegenden Voraussetzungen und aus dem Umstande, daß in den Verteilungsflächen wie im Wirkungsquerschnitt die mannigfachen Stoßeffekte ihren Ausdruck finden.

Betrachten wir zunächst den einfachsten Fall, den einer reinen Streukurve, wie er sich bei den „harten“ Gasen und Dämpfen Hg,

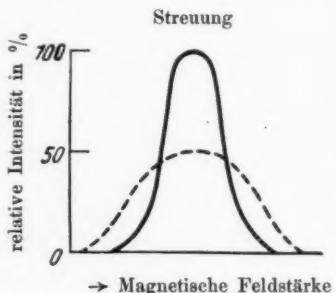


Fig. 1. Schema der Formveränderung der Streukurve (ausgezogen) bei erhöhtem Druck (gestrichelt)

Xe, Kr, Ar, CO_2 und CH_3Cl bei 200 V nahezu verwirklicht findet, und wie sie in der Fig. 1 schematisch dargestellt wird. Hier ändert

1) O. Schmidt, Ann. d. Phys. [5] 21. S. 241. 1934.

sich der Flächeninhalt der Streukurve nicht bei Gaseintritt und unveränderter Anfangsintensität; es sinken nur die Ordinaten. Bei der hier angewandten Methode, die Maximalintensität stets so hoch zu halten, wie bei der Vakuumkurve, muß aber der *Flächeninhalt der Streukurve um so größer werden, je kleiner die Ordinate bei unveränderter Anfangsintensität gefunden wird, je größer also der Druck ist.*

Diese *Proportionalität von Flächeninhalt F der auf gleiche Maximalintensität bezogenen Streukurve und Druck p* ergibt sich aus Tab. 1, deren F -Werte übrigens mit anderen¹⁾ Blendenweiten erhalten

Tabelle 1
Proportionalität von Flächengröße F und Druck p

Nr.	Gas	V	$p \cdot 10^3$	F	Nr.	Gas	V	$p \cdot 10^3$	F
1	Ar	25	1,0	100	3	He	200	3,0	133
		25	3,0	246			200	6,0—6,5	277
		200	1,0	73,8			100	1,0	78
		200	3,0	180,5				3,0	207
		200	10,0	790,0			200	1,0	65,8
2	Ne	200	3	93	5	N ₂	200	3,0	185
		200	6	191,5					

wurden ($B_1 = 7 \times 0,8$, $B_4 = 7 \times 10$, $B_6 = 7 \times 1$ mm, B_2 und B_5 nicht vorhanden) als die der Tab. 2; in letzterem Falle entsprechen die Blendenwerte den früheren Angaben¹⁾; die Zahlen der F -Werte der beiden Tabellen sind also nicht miteinander vergleichbar. Die F -Werte wurden aus dem Flächeninhalt der Verteilungskurven, die, wie früher angegeben²⁾, gezeichnet wurden, in bekannter Weise planimetrisch bestimmt.

Mit Rücksicht auf die Schwierigkeit der Bestimmung kann die Übereinstimmung als ausreichend betrachtet werden.

Die Proportionalität von Flächeninhalt und Druck, die in der Proportionalität von Wirkungsquerschnitt und Druck ihr Gegenbeispiel findet, legt die Erwartung nahe, daß in der Beziehung

$$\frac{F}{Q} = a$$

a für ähnliche Gase unter gleichen Bedingungen gleiche Werte ergibt.

In der Tat ist in den Fällen reiner Streukurven, also bei den höheren Edelgasen Xe, Kr, Ar, bei CO₂, N₂, CH₃Cl a nahezu konstant,

1) O. Schmidt, a. a. O., S. 246.

2) O. Schmidt, a. a. O., S. 246 u. 264.

(2,4—3,1), wie aus Tab. 2 ersichtlich ist; hier hat β sehr kleine Werte; die Streukurven sind in diesen Fällen direkt miteinander vergleichbar, da sie nahezu vollkommen symmetrisch sind.

Aber der Wert des Faktors a nimmt auch bei unsymmetrischen Kurven in homologen Reihen einen gesetzmäßigen Verlauf: er steigt mit der Größe des Winkels β , der die Energieverluste mißt. Da in die Berechnung von a der Wert von Q_R eingeht, so bildet die Beobachtung des Wertes von a eine Kontrolle des zugehörigen Wertes von Q_R . Diese Kontrolle hat, wie aus den folgenden Messungen hervorgeht, ergeben, daß in keinem Falle eine Änderung der mitgeteilten Werte von Q_R nötig erscheint.

Tabelle 2
Kurvenflächen F und Verhältnis F/Q_R bei 25 und 200 V
a) Edelgase und Wasserstoff

Nr.	Gas	25 V				200 V			
		F	Q_R	F/Q_R	β in Min.	F	Q_R	F/Q_R	β in Min.
1	Xe	228	88	2,6	—	144 (133, 155)	52	2,8	0
2	Kr	186	70	2,7	—	124 (133, 115)	44	2,8	0
3	Ar	176	72	3,1	—	150 (156, 143)	40	3,8	10
4	Ne	205 (191, 218)	57	3,6	21	122 (103, 126, 149, 109)	37	3,3	17
5	He	141	32	4,4	195	93	16	5,7	52
6	H ₂	312	42	7,4	66	160	25	6,4	54

b) Kohlenwasserstoffe

7	C ₄ H ₁₀ ¹⁾	—	124	—	—	380 (363, 400, 388)	92	4,1	114
8	C ₂ H ₆	308	104	3,0	—	265 (260, 270)	72	3,7	65
9	CH ₄	306	83	3,7	—	186	56	3,3	39
10	C ₄ H ₈ ¹⁾	—	—	—	—	339 (340, 338)	97	3,5	63
11	C ₂ H ₄	—	—	—	—	201 (186, 216)	66	3,0	42
12	C ₆ H ₆ ¹⁾	—	—	—	—	390	90	4,3	106
13	C ₂ H ₂	—	—	—	—	185	58	3,2	42

c) Sauerstoff- und chlorhaltige Verbindungen

14	CO ₂	390	94	4,3	—	148	61	2,4	8,0
15	CH ₃ Cl	—	104	—	—	194	63	3,1	8,0
16	CO	—	74	3,4	—	180, 184	46	4,0	31
17	O ₂	—	93	—	—	244	59	4,1	37,0

d) Stickstoffhaltige Verbindungen

18	N ₂	—	70	—	—	155 (157, 153)	54	2,9	1
19	NH ₃	—	98	—	—	260	46	5,7	63

1) C₄H₁₀:CH₃CH(CH₃)₂; C₄H₈:CH₂=C<_{CH₃}^{CH₃}; C₄H₆:CH₂=CH—CH=CH—CH₂.

In der Tab. 2 sind die Werte von F , Q_R , F/Q_R und β bei 25 und 200 V für homologe Reihen und Gruppen der untersuchten 19 Gase und Dämpfe angegeben; sind für F mehrere Bestimmungen vorhanden, so sind die Mittelwerte an die Spitze gesetzt. Die Werte von Q_R und β sind den früher gegebenen Tabellen¹⁾ entnommen; es sind Mittelwerte.

Aus den Werten von a bzw. F/Q_R in den einzelnen Gruppen ist zu ersehen, daß die Veränderungen einen durchaus gesetzmäßigen Charakter zeigen. So steigt der Wert von a bei den Edelgasen und Wasserstoff mit abnehmendem Gewicht; die Reihen bei 25 und 200 V zeigen den gleichen Gang. Dagegen fallen die Werte von a innerhalb der Gruppen der zugehörigen Kohlenwasserstoffe (Paraffine, Olefine) mit abnehmendem Molekulargewicht. Der Zusammenhang zwischen den Werten von a und dem Atom- bzw. Molekulargewicht bei den Edelgasen und Kohlenwasserstoffen ist völlig der gleiche wie der, der zwischen der Symmetrie und Asymmetrie der zugehörigen Verteilungskurven besteht und der durch den Winkel β gemessen wird. Während, wie ich in der ersten Abhandlung zeigte, in der Klasse der *Edelgase* die Asymmetrie mit wachsendem Gewicht abnimmt, nimmt sie bei den Kohlenwasserstoffen mit wachsendem Ge-

Tabelle 3
Charakterisierung der Klassen 1 und 2
Klasse 1. Vertreter: a) höhere Edelgase, $p = 3 \cdot 10^{-3}$; $V = 200$

Gas	M	Q_R	F/Q_R	β	$\Delta \epsilon_\beta - \Delta \epsilon_\phi$ pro Stoß in V	n
Xe	130,2	↑ 52	↑ 2,8	0	0	(18) ↑
Kr	82,9	44	2,8	0	0	(18)
Ar	39,9	40	3,8	10	0	17
Ne	20,2	37	3,3	17	0	16
He	4,0	16	5,7	↓ 52	↓ 12—14,6	9

Klasse 2. Vertreter: b) Kohlenwasserstoffe, $p = 3 \cdot 10^{-3}$, $V = 200$

$C_4H_{10}^2)$	58	↑	92	↑	4,1	↑	114	↑	6,9	↑	—
C_2H_6	30	↑	72	↑	3,7	↑	65	↑	4,8	—	—
CH_4	16	↑	56	↑	3,3	↑	39	↑	3,2	—	—
$C_6H_6^2)$	56	↑	97	↑	3,5	↑	63	↑	4,2	↑	—
C_2H_4	28	↑	66	↑	3,0	↑	42	↑	3,1	↑	—
$C_4H_6^2)$	54	↑	90	↑	4,3	↑	106	↑	7,0	↑	—
C_2H_2	26	↑	58	↑	3,2	↑	42	↑	3,1	—	—

1) O. Schmidt, a. a. O.

2) Vgl. Fußnote 1) vorhergehender Seite.

wicht zu; die Werte von a bei CH_3Cl , CO_2 , CO nehmen wie bei den Edelgasen mit *fallendem Gewicht* zu.

Wir können also auch hier wieder zwei Klassen unterscheiden, deren typische Vertreter einerseits die Edelgase, andererseits die Paraffine bzw. Olefine sind.

In der *ersten Klasse steigen* die Werte von a , von β , die Energieverluste $\Delta\epsilon_\beta - \Delta\epsilon_\phi$ pro Stoß mit *sinkendem Gewichte*, in der *zweiten fallen sie*. In der ersten Klasse steigt der Abstoßungsexponent n mit wachsendem Gewicht; die Werte von n sind in der zweiten Klasse nur zum kleinsten Teil bekannt. Die Tab. 3 charakterisiert obiges Verhalten durch Pfeilrichtungen.

Wegen seines relativ kleinen Abstoßungsexponenten und des hohen Wertes $\Delta\epsilon_\beta - \Delta\epsilon_\phi$ /Stoß gehört He in die zweite Klasse, in der die Stöße in mehr oder weniger großem Ausmaße unelastisch sind.

Im vorstehenden wurde gezeigt, daß zwischen dem *Flächeninhalt* der auf gleiche Maximalintensität gezogenen massenspektrographischen Verteilungskurven und dem *Wirkungsquerschnitt* in homologen Reihen Proportionalität besteht. Diese Beziehung kann man daher benützen, um die Werte des Wirkungsquerschnittes zu kontrollieren; es zeigte sich, daß die gefundenen¹⁾ Werte von Q_R in die Beziehung gut hineinpassen, so daß sie als sehr wahrscheinlich angesprochen werden müssen.

1) O. Schmidt, a. a. O.

Ludwigshafen a. Rh., Hauptlaboratorium der I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft.

(Eingegangen 18. Oktober 1935)